



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ  
FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ  
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

ANORGANICKÁ NANOVLÁKNA  
V ŽÁROBETONECH  
CASTABLES WITH INORGANIC NANOFIBERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. Stanislav Zogata

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2017



## VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

STUDIJNÍ PROGRAM	N3607 Stavební inženýrství
TYP STUDIJNÍHO PROGRAMU	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
STUDIJNÍ OBOR	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
PRACOVISŤE	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

### ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

DIPLOMANT	Bc. Stanislav Zogata
NÁZEV	Anorganická nanovlákná v žárobetonech
VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
DATUM ZADÁNÍ	31. 3. 2016
DATUM ODEVZDÁNÍ	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Vedoucí ústavu



prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA  
Děkan Fakulty stavební VUT

## PODKLADY A LITERATURA

- [1] Hanykř V., Kutzendörfer J., Technologie keramiky, Vega s.r.o. 2000, ISBN 80-900860-6-3
- [2] Sokolář, R. Keramika/Modul BJ01-M01. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, [2006]. 176 s
- [3] Sokolář, R., Smetanová, L. Keramika – laboratoře/Modul BJ02-M01. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta stavební, [2006]. 120 s.
- [4] Pytlík, P., Sokolář, R. Stavební keramika. Technologie, vlastnosti a využití. CERM Brno 2002, ISBN 80-7204-234-3
- [5] Valenta, L. Keramická příručka. Vydavatelství technické literatury. Horní Maršov 1999.

## ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ (ZADÁNÍ, CÍLE PRÁCE, POŽADOVANÉ VÝSTUPY)

Anorganická nanovláknina mají výrazný potenciál zlepšit fyzikálně mechanické vlastnosti keramického střepe. Cílem diplomové práce je odhalit tento potenciál pro žárobetony na bázi hydraulické (hlinitanové cementy) i fosfátové vazby a nanovláknina na bázi  $Al_2O_3$  a  $SiO_2$  vyráběná v ČR.

Konkrétní úkoly práce:

- proveďte rešerši doposud publikovaných výsledků výzkumu v oblasti využití nanovláken v žárobetonech (betonech) a navrhnete vhodnou dávku nanovláken s ohledem na ekonomické a technické aspekty žárobetonů,
- posuďte vliv homogenity suspenze nanovláken a disperzního media na fyzikálně mechanické vlastnosti žárobetonu,
- posuďte interakci jednotlivých druhů nanovláken ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) s pojivem v závislosti na teplotě výpalu s využitím mikroskopických metod (REM, CT),
- experimentálně posuďte vliv dvou druhů nanovláken na bázi  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$  (Pardam, s.r.o.) v v žárobetonových směsích na vlastnosti žárobetonu (reologické vlastnosti, pevnost, modul pružnosti, pórovitost, klasifikační teplota, únosnost v žáru).

Doporučený rozsah práce 60 - 70 stran.

## STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....  
doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá využitím anorganických nanovláken v žárobetonech. V diplomové práci jsou popsány některé výsledky doposud provedených výzkumů na nanovlákněch. Dále pak popis nanovláken, výroba a jejich distribuce. Experimentální část je zaměřená na zkoumání interakce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  nanovláken s hlinitanovým cementem. Předmětem zkoumání je především proces rozdělení nanovláken za použití surfaktantů a ultrazvuku.

## **Klíčová slova**

Nanovlákná, disperze, ultrasonikace, surfaktant, cementový kompozit

## **Abstract**

This work deals with the use of inorganic nanofibers in refractory castables. The thesis describes some of the results of previously conducted research on nanofibers. Also description of nanofibres, production and distribution. The experimental part is focused on studying the interaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  nanofibres with aluminate cement. The main subject of investigation is a dispersion of nanofibers using a surfactant and ultrasonication.

## **Key words**

Nanofibers, dispersion, ultrasonication, surfactant, cement composite

#### BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Stanislav Zogata *Anorganická nanovlákná v žárobetonech*. Brno, 2017. 66 s.,  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav  
technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář,  
Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 12. 1. 2017

---

Bc. Stanislav Zogata

autor práce

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji svému vedoucímu doc. Ing. Radomíru Sokolářovi, Ph.D za cenné rady a konzultace, a paní Bártové za pomoc s lisováním.

# Obsah

Úvod .....	10
Teoretická část .....	11
1. Nanovláknna .....	11
1.1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanovláknna .....	12
1.2. $\text{SiO}_2$ nanovláknna .....	12
1.3. Uhlíková nanovláknna a nanotrubičky .....	15
2. Využití nanovláken .....	17
2.1. $\text{TiO}_2$ v žárobetonu .....	17
2.2. Koloidní oxid křemičitý a oxid hlinitý .....	18
2.3. Uhlíkové nanotrubičky a nanovláknna .....	19
2.4. Nanočástice $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	22
3. Výroba nanovláken .....	23
3.1. Elektrostatické zvlákňování .....	23
3.2. Odstředivé zvlákňování - forcespinning .....	24
4. Rozdružování nanovláken .....	25
5. Pozorování kvality distribuce nanovláken .....	27
5.1. Mikroskopické metody .....	27
5.2. Spektroskopické metody .....	27
6. Metody výroby nanokompozitů .....	28
6.1. Suchý způsob .....	28
6.2. Mokrý způsob .....	28
6.3. Metoda sol - gel .....	29
7. Deformační mechanismy v nanokompozitech .....	29
8. Dostupnost nanovláken .....	30
Praktická část .....	32



9. Použité suroviny.....	32
9.1. Hlinitanový cement .....	32
9.2. Kamenivo MULCOA .....	32
9.3. HMFS.....	33
9.4. Vodní sklo .....	33
9.5. SiO <sub>2</sub> nanovlákná .....	34
9.6. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanovlákná.....	35
10. Výrobní postup.....	36
11. Použité vzorce .....	39
12. Výsledky experimentu.....	40
12.1. Mikroskopie připravené suspenze .....	40
12.2. Reologie .....	41
12.3. Vliv ultrasonikace.....	42
12.4. Vliv surfaktantu .....	46
12.5. Zkoušení na žárobetonech .....	50
12.6. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu .....	55
12.7. DKTA analýza.....	57
13. Diskuze výsledků .....	58
14. Závěr .....	62
Seznam použité literatury .....	63

## Úvod

V dnešní době se čím dál častěji setkáváme s nanomateriály. Nanotechnologie se zabývá využitím technologií v měřítku řádově nanometrů a je považována za nejmodernější aspekt v oblasti vědy a techniky. S nástupem nanotechnologie se očekává revoluce v řadě odvětví jako farmacie či elektrotechnika. Nanomateriály mají velký potenciál a proto jsou zkoumány jejich chování a přenesení vlastností do stavebních materiálů.

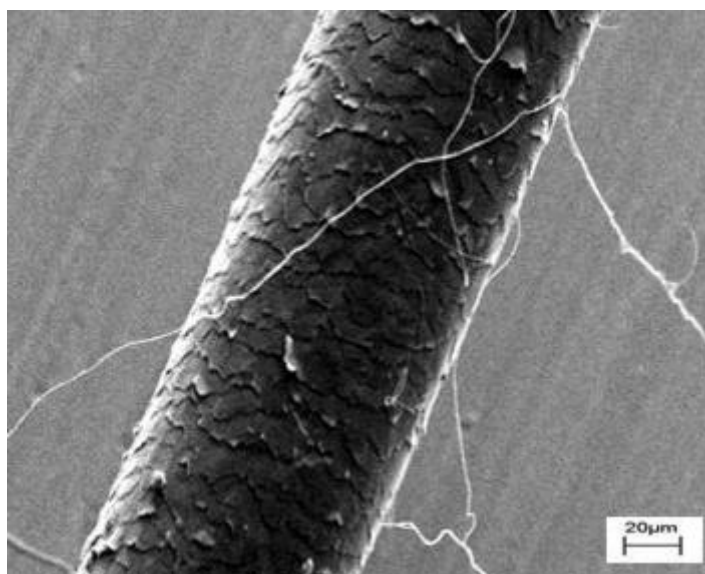
# Teoretická část

## 1. Nanovlákná

Jedná se o speciální vlákna, organického či anorganického původu, jejichž průměr se pohybuje v rozsahu desítek až stovek nanometrů. Průměr vláken využívaných v praxi je obvykle menší než 500 nm. Délka nanovlákná se uvádí v řádech stovek nanometrů. Nárůst využití nanovláken je čím dál větší, díky svým unikátním vlastnostem. Mají značný měrný povrch, malou velikost pórů a vysokou porozitu.

Mezi lety 1934 – 1944 proběhl první pokus o výrobu nanovláken, kdy A. Formhals publikoval patent popisující experimentální výrobu. Další krok učinil prof. Harold L. Simons, kdy v roce 1966 patentoval přístroj pro výrobu ultratenkých a ultralehkých nanovláknenných tkanin za použití elektrického zvlákňování.

Dnes nejčastější technologií pro výrobu nanovláken využívá principu elektrostatického zvlákňování. Většina výrobní technologie prozatím funguje v laboratorních podmínkách. První technologii umožňující průmyslovou výrobu nanovláken byla technologie Nanospider, kterou na trh v roce 2005 uvedla firma Elmacro. [1]



Obrázek 1: Srovnání lidského vlasu a nanovlákná [2]

## 1.1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanovlákná

V přírodě se vyskytuje oxid hlinitý,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jako nerost korund. Je elektrický izolant, chemicky stabilní, odolný vůči korozi a má nízkou tepelnou vodivost. Ve stavebnictví slouží oxid hlinitý k výrobě hlinitanového cementu, který slouží hlavně k výrobě žárovzdorných hmot. Díky své tvrdosti se také používá jako brusivo, dále taky k výrobě hliníku. [3]

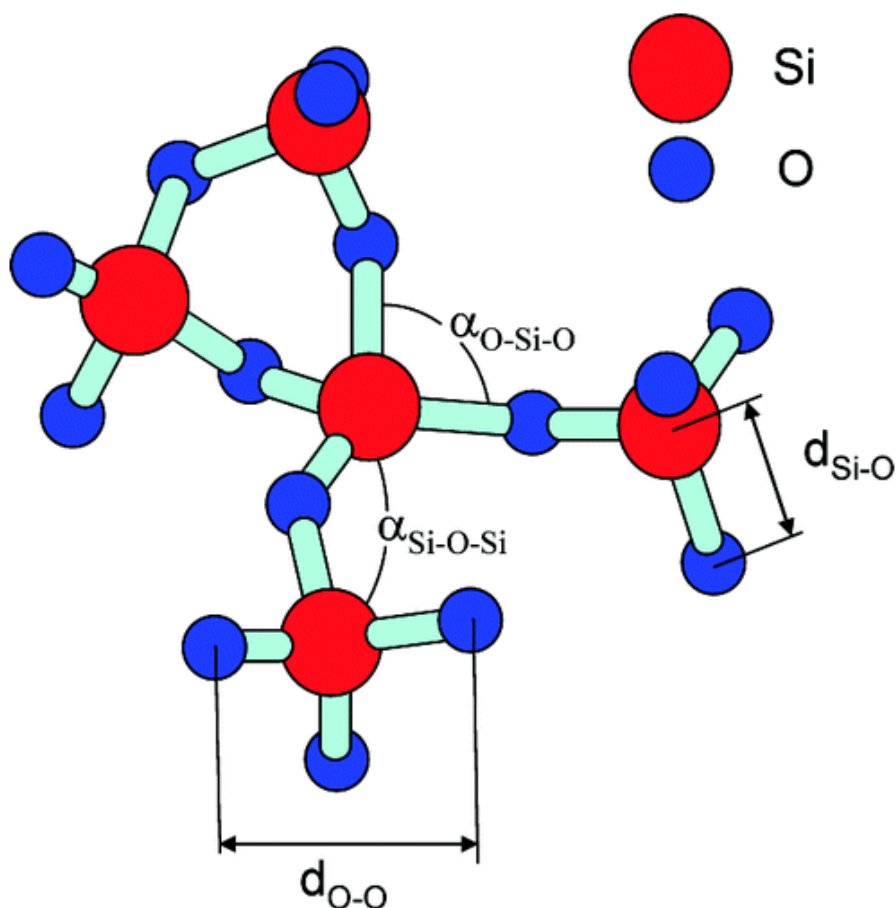
Jednou z mála společností vyrábějící  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovlákná je estonská firma ANF Technology s komerčním názvem produktu NAFEN Alumina Nano Fibers. Jedná se o vlákna s průměrem 10 – 20 nm a s délkou 100 mm a více. Nanovlákná jsou odolné vůči agresivním chemikáliím a stabilní do teplot 1200 °C. Další vlastnosti nanovláken jsou uvedeny v tabulce 1. [4]

Tabulka 1: vlastnosti nanovláken

Měrný povrch	155 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Pevnost v tahu	12 GPa
Modul pružnosti	400 GPa

## 1.2. $\text{SiO}_2$ nanovlákná

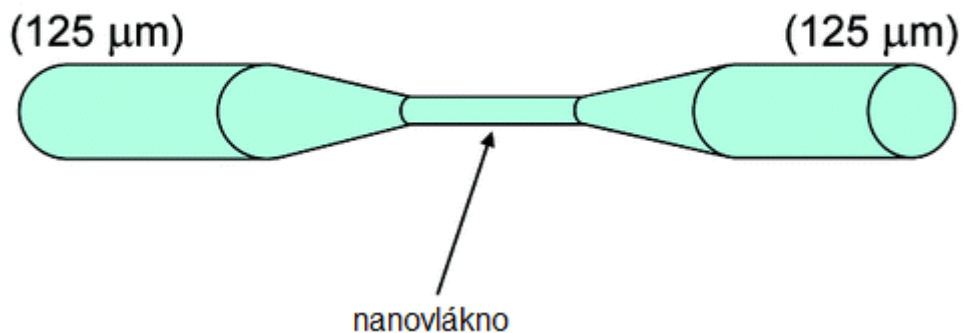
Většina nanomateriálů je krystalického původu a přítomnost defektu, jako je chybějící atom v jinak dokonalém uhlíkovém nanovlákně, způsobuje snížení pevnosti v tahu o 20 %. Oxid křemičitý má extrémně flexibilní atomovou strukturu. V přírodě se vyskytuje v několika modifikacích. Méně běžná modifikace je coesit, který vzniká při teplotách vyšších jak 700 °C a tlaku větším jak 2,5 GPa, stišovit, vznikající při teplotě nad 1200 °C a tlaku 10 GPa a dále běžnější modifikace jako je cristobalit a tridymit. Oxid křemičitý má úhly mezi sousedními atomy  $\alpha_{\text{Si-O-Si}}$  a  $\alpha_{\text{O-Si-O}}$  151° a 109,7° (zobrazeno na obrázku 2) a pevnost vazby Si – O je 621,7 kJ/mol.



Obrázek 2: úhly mezi atomy křemenného skla

Tato pevnost je srovnatelná pro vazbu C – C 680 kJ/mol, vyskytující se v grafitu, grafenu a uhlíkových nanotrubičkách. To má za následek vynikající makroskopické vlastnosti, včetně vysokého skelného přechodu 1410 K, teplotu měknutí 1940 K a velký modul pružnosti 72 GPa. Protože je sklovitého charakteru, lze vytvořit nanovlákná v extrémně velkých délkách. Amorfní  $\text{SiO}_2$  umožňuje vytvořit dlouhá nanovlákná téměř bez strukturních vad metodou broušení plamenem z optických nanovláken. Průměr optických vláken se snižuje pomocí mikrohořáku, kdy broušením a leštěním dosáhneme průměru desítek nanometrů.

Byly provedeny pokusy výroby nanovláken z telekomunikačních optických vláken o průměru 125  $\mu\text{m}$  metodou broušení plamenem. Typická délka vlákna v pokusech byla 6mm. Výroba vlákna je znázorněná na obrázku 3.



Obrázek 3: výroba nanovláknka

Měřením bylo zjištěno hodnoty modulu pružnosti až 100 GPa. Díky modulu pružnosti se odvíjí teoretická maximální pevnost dle následujícího vzorce:

$$\sigma_f = \frac{E\lambda}{\pi 2a}$$

Kde:

E – modul pružnosti

$\lambda$  – meziatomární síly

a – rovnovážná vzdálenost

Při předpokladu  $a = \frac{\lambda}{\pi}$  je rovnice následující:

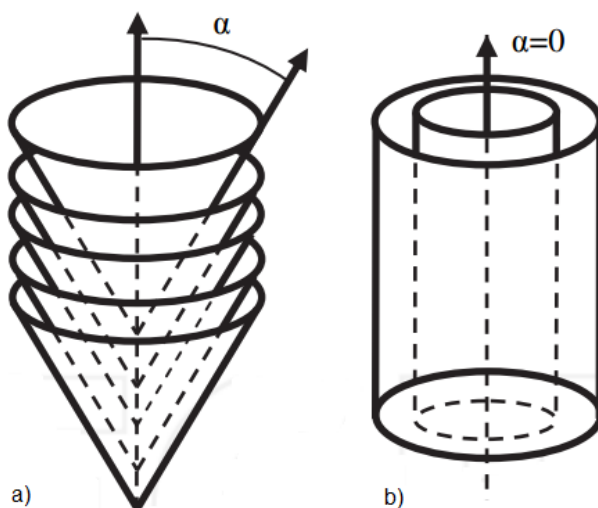
$$\sigma_f = \frac{E}{\pi}$$

Teoretická pevnost pak vychází okolo 30 GPa a tak lze říct, že se jedná o materiál s vysokou pevností a s využitím amorfnní struktury, umožňuje výrobu vláken o neomezené délce. [5]

### 1.3. Uhlíková nanovlákná a nanotrubičky

Uhlík se vyskytuje ve skupenství pevném, kapalném i plynném. V pevném skupenství může být v podobě od měkkého grafitu až po tvrdou diamantovou strukturu. Novou formou pevného uhlíku jsou uměle vyrobené uhlíkové nanotrubičky, které objevil v roce 1991 japonský fyzik Sumio Iijima. Uhlíkové nanotrubičky (CNT – z ang. carbon nanotubes) jsou tvořeny z makromolekuly uhlíku, které lze popsat jako do válce svinuté listy grafenu. Grafen má vysoké pevnosti, je tvrdý, lehký a snadno recyklovatelný. [6]

Není pevně definován rozdíl mezi nanovláknem a nanotrubičkami. Hlavním rozlišovacím faktorem je ukládání vrstev grafenu. U nanovláken je uspořádání vrstev grafenu kónické a u nanotrubiček je úhel  $\alpha$ , mezi osou vlákna a vrstvou grafenu, roven 0, čili grafen tvoří válec. Rozdíl je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4: a) uhlíkové nanovláknó, b) uhlíková nanotrubička [7]

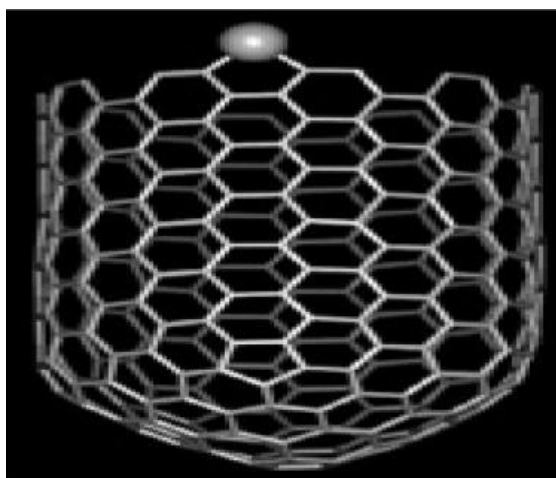
Nanotrubičky nemají volné hrany a nenasycené vazby grafenových vrstev, a proto jsou oproti nanovláknům méně reaktivní a mají lepší mechanické vlastnosti. [7]

Uhlíkové nanotrubičky můžeme roztrdit do dvou hlavních kategorií:

- jednostěnné uhlíkové nanotrubičky, tzv. (SWCNT) single-walled carbon nanotubes
- mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky, tzv. (MWCNT) multi-walled carbon nanotubes

Minimální teoretický průměr uhlíkových nanotrubiček se pohybuje okolo 0,4 nm, což je zhruba délka odpovídající dvěma atomům křemíku vedle sebe. Dle způsobu výroby se pak tato velikost pohybuje okolo 1,2 nm.

SWCNT jsou oproti MWCNT ohebnější, mohou být zkroucené nebo zploštěné aniž by se zlomily. Můžou být vodivé nebo polovodivé. SWCNT jsou tvořeny hexagonálními grafenovými vrstvami. MWCNT mají prozatím více defektů snižující požadované vlastnosti než SWCNT. Struktura uhlíkových nanotrubiček je znázorněná na obrázku 5. [8]



Obrázek 5: struktura uhlíkové nanotrubičky [8]

Meziatomární vazba uhlík – uhlík zajišťuje u uhlíkových nanotrubiček vysokou pevnost. U nanotrubiček byly naměřeny hodnoty Youngova modulu pružnosti 1,4 TPa a protažení do porušení 20 – 30 %. Pevnost v tahu dosahuje hodnot 100 GPa. Ve srovnání vysokopevnostní ocel má Youngův modul pružnosti okolo 200 GPa a pevnost v tahu 1 – 2 GPa. U CNT bylo prokázáno, že mají tepelnou vodivost alespoň dvakrát větší než diamant. [8]

Jistou nevýhodou nanotrubiček je jejich toxicita. Dostupné údaje ukazují, že za určitých podmínek nanotrubičky mohou procházet skrz membránové bariéry a tak vstoupit do lidských buněk, kde se hromadí v cytoplasmě a způsobují smrt buňky. Srovnávací studie toxicity provedené na myších ukázaly, že SWCNT je toxičtější než křemen, který způsobuje při vdechnutí vážné ohrožení zdraví. [8]

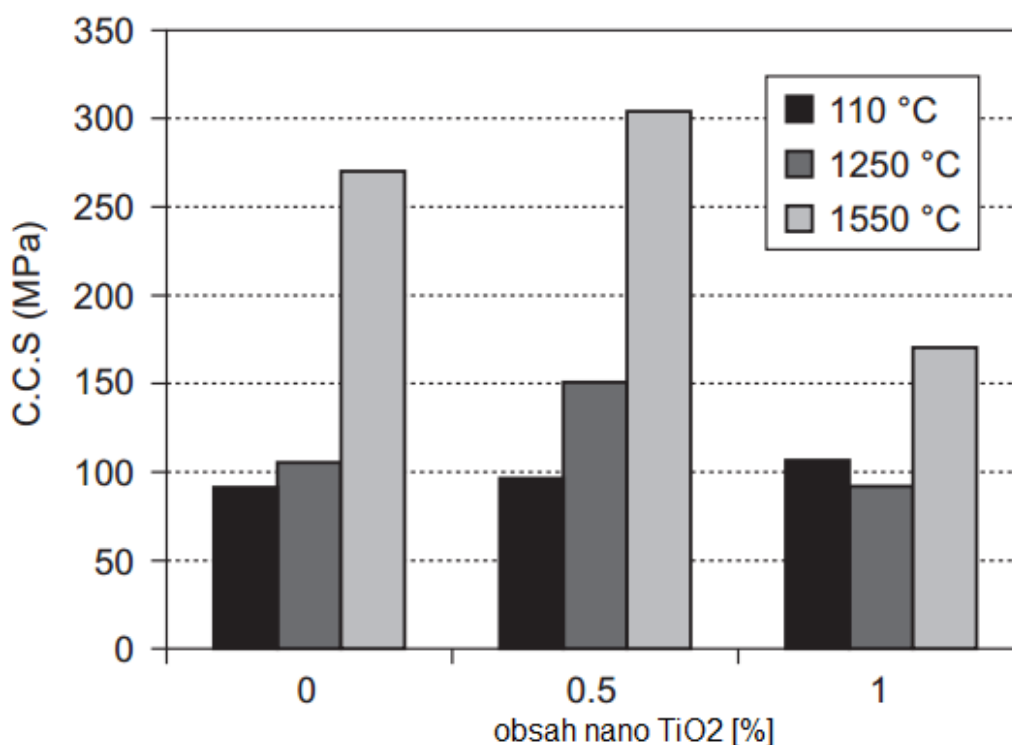


## 2. Využití nanovláken

Nanovlákná ovlivňují v cementových kompozitech fyzikální i mechanické vlastnosti a to především pevnost, tvrdost a odolnost vůči opotřebení. V současné době se v odborné literatuře vyskytuje minimum zmínek o využití nanovláken v žárobetonech.

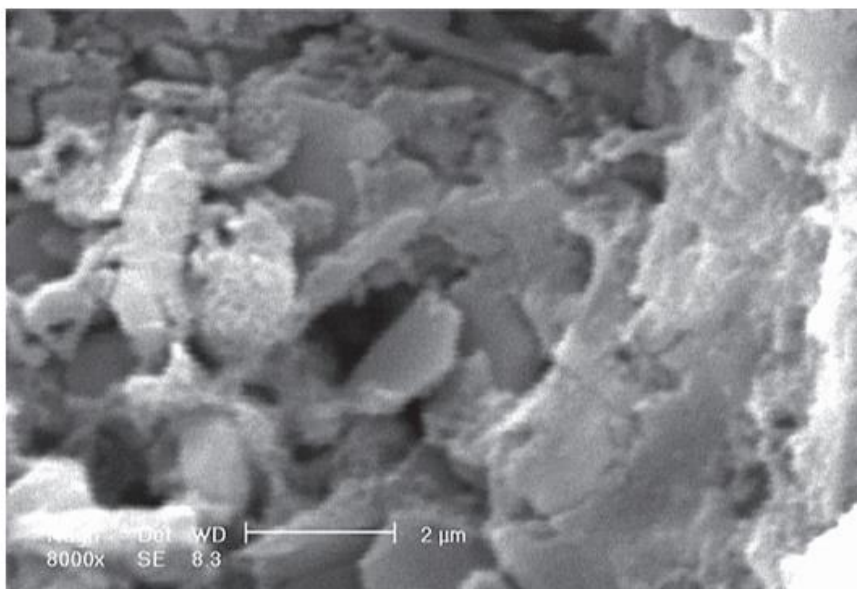
### 2.1. $\text{TiO}_2$ v žárobetonu

Jeden z výzkumů byl zaměřen na změnu vlastností žárobetonů po přidání nano  $\text{TiO}_2$ . Hlinitanový cement byl nahrazen 0 – 1 % nano  $\text{TiO}_2$  a následně míchány po dobu dvou hodin, pro dosažení dokonalé distribuce nanoprášku v cementu. Bylo přidáno 5,1 % vody a vytvořené vzorky byly sušené při 110 °C a vypalované při 1250 °C a 1550 °C po dobu 3 hodin. Výsledky ukázaly, že po přidání 0,5 % nano  $\text{TiO}_2$ , mechanické vlastnosti mají tendenci se zvýšit při všech teplotách. Naopak po přidání 1,0 % nano  $\text{TiO}_2$  pevnost v tlaku klesá. Vliv množství nano  $\text{TiO}_2$  na pevnosti v tlaku žárobetonu jsou znázorněny na obrázku 6. [9]



Obrázek 6: Vliv  $\text{TiO}_2$  na pevnost v tlaku žárobetonu

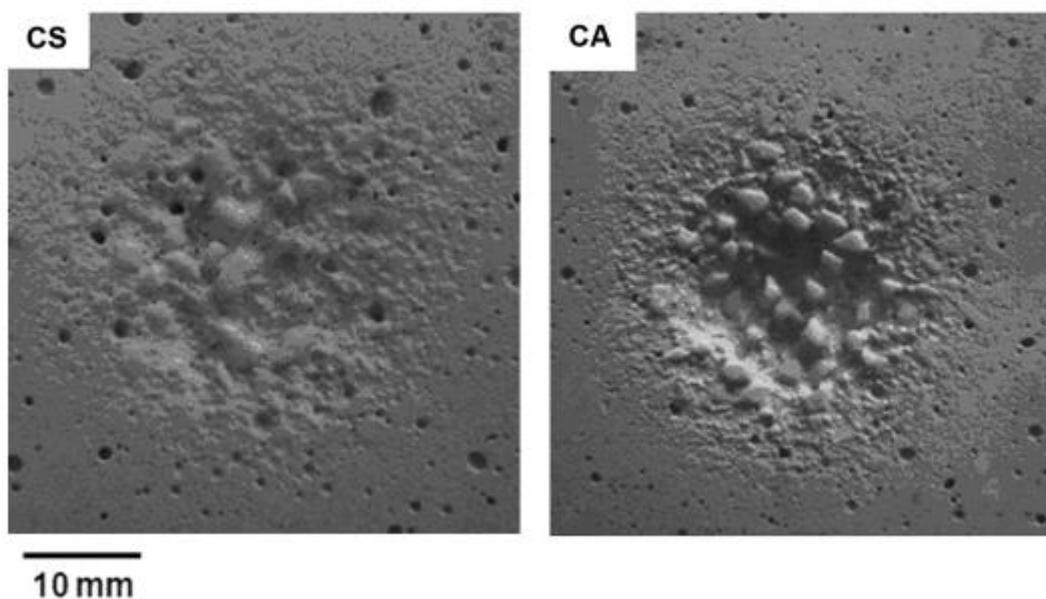
Výsledky také ukazují, že přidáním nanočástic dojde ke vzniku  $CA_6$  krystalů při teplotě 1250 °C.  $CA_6$  krystaly vznikají nad 1450 °C, proto lze konstatovat, že nano  $TiO_2$  snižuje teplotu tvorby  $CA_6$  fáze. Lze také předpokládat, že díky vzniku krystalů se zvýšila pevnost v tlaku při výpalu na 1250 °C.



Obrázek 7: SEM snímek žárobetonu s 0,5 %  $TiO_2$  po výpalu na 1250 °C [9]

## 2.2. Koloidní oxid křemičitý a oxid hlinitý

Výzkum byl také zaměřen na koloidní oxid křemičitý a oxid hlinitý. Tyto vodní suspenze nanočástic tvoří v kombinaci s dalšími žárovzdornými komponenty rozvětvené řetězce, v procesu zvaném gelovatění. Aby nedocházelo k nežádoucímu shlukování částic, jsou suspenze stabilizovány řízením pH. Přibližně nad pH 6 jsou částice oxidu křemičitého velmi záporně nabitě a tak srážky mezi částicemi jsou minimalizovány díky vzájemnému odpuzování. Bod nulového náboje pro oxid křemičitý je okolo pH 2. Bylo zjištěno, že po sušení na 110 °C žárobetony obsahující koloidní oxidy mají horší mechanické pevnosti než klasické žárobetony. To se mění při teplotě výpalu 1000 °C, kdy jsou mechanické pevnosti vyšší. Zkoušky odolnosti proti korozi a pevnosti v ohybu při 800 °C ukazují, že nejlepších výsledků dosáhl koloidní oxid křemičitý. Důsledkem horší odolnosti proti opotřebení koloidního oxidu hlinitého může být slabé spojení mezi matricí a kamenivem. Vyhodnocení odolnosti proti opotřebení je na obrázku 8. [10]



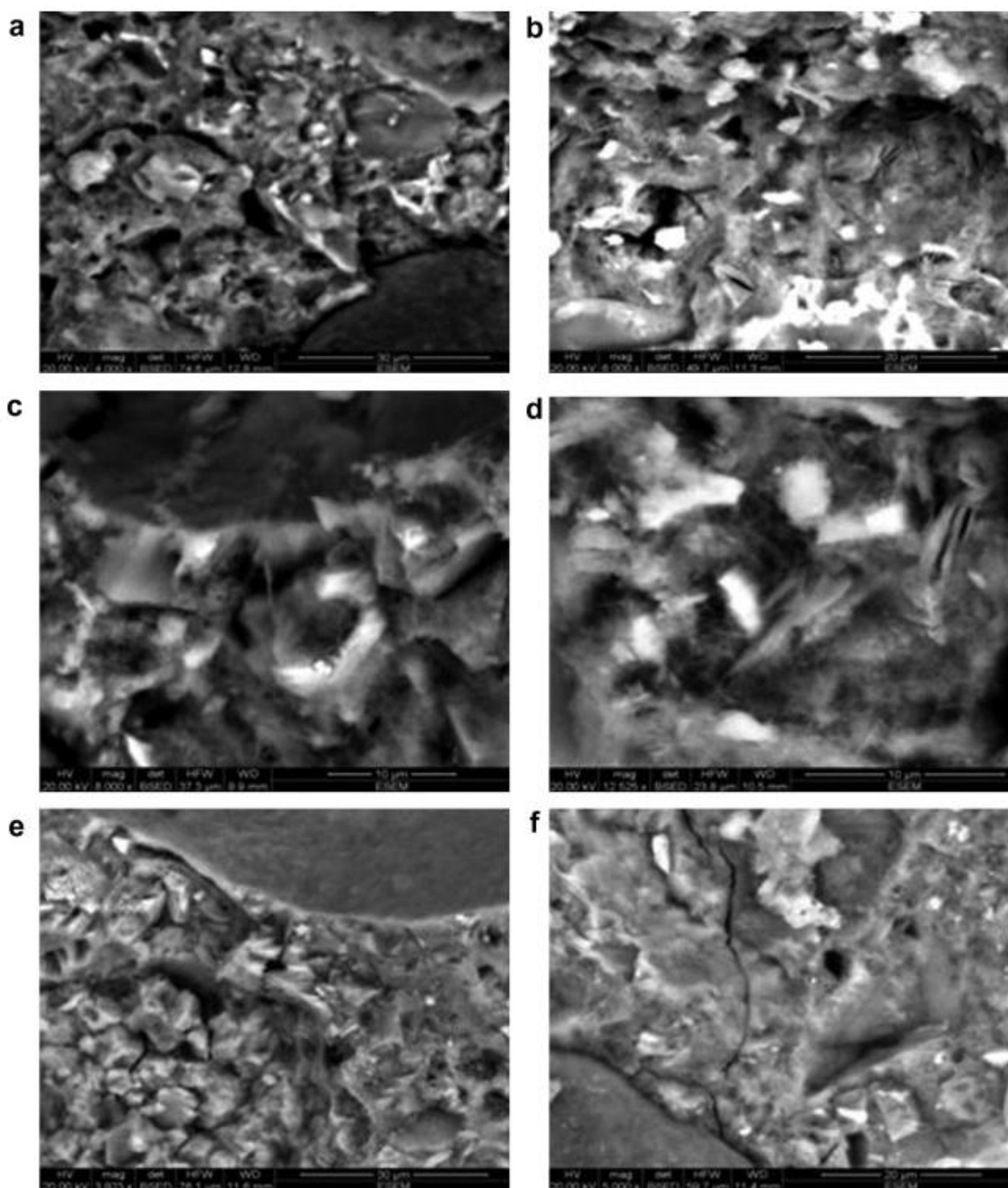
Obrázek 8: Odolnost proti opotřebení CS – koloidní oxid křemičitý a CA – koloidní oxid hlinitý [10]

## 2.3. Uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná

Byl proveden výzkum vlivu uhlíkových nanotrubiček na mikrostrukturu kompozitu. Studium provedl Chaipanich a kolektiv. Kompozit obsahoval 0,5 % a 1 % elektrárenského popílku. Pro experiment byly použité SWCNT. Bylo zjištěno, že nanotrubičky vyplnily mezery mezi ettringitem a produkty hydratace cementového tmele (C–S–H fáze). Ze SEM snímků byla patrná dobrá interakce mezi CNT a částicemi popílku v kompozitu. Ve výsledku měl kompozit hustší mikrostrukturu, než klasická cementová matrice bez použití nanotrubiček. [8]

Studium bylo také zaměřeno na vlastnosti kompozitu s nanojíly a MWCNT. V pokusu byl portlandský cement nahrazen 6% nanometakaolinem (NMK). Výzkum prokázal, že přidáním nanometakaolinu do kompozitu s cementovou matricí, dojde ke zvýšení počáteční pevnosti kompozitu a také zlepšuje odolnost vůči alkalicko-křemičité reakci. Nanometakaolin také usnadňuje rozdužení v cementové pastě. Byl sledován nárůst pevnosti v tlaku o 11 % po přidání CNT v množství 0,02 % z hmotnosti cementu, ale přidáním CNT na 0,1 % došlo ke snížení pevnosti. Na obrázku 9 jsou znázorněny SEM mikrosnímky vzorků kompozitu s nárůstem obsahu CNT. Při vyšší

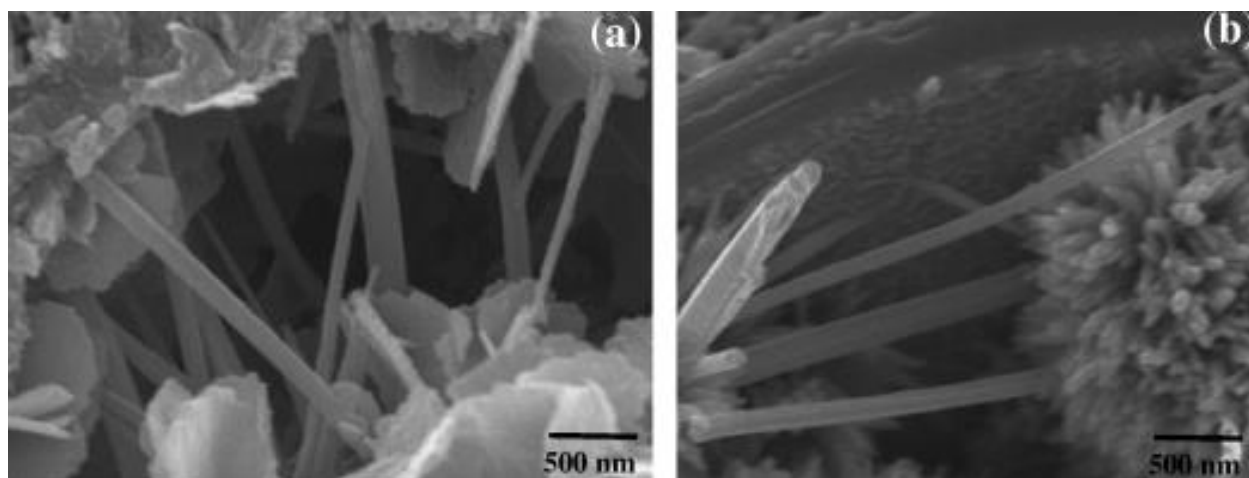
koncentraci CNT dochází k aglomeraci a to způsobuje vytvoření mikrotrhlinek a oslabení struktury. [8]



Obrázek 9: SEM snímek vzorku:

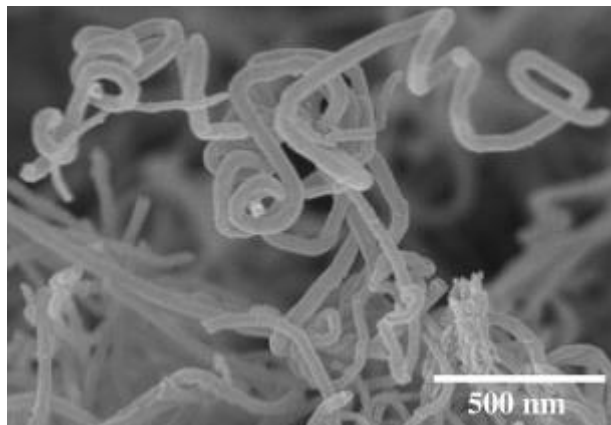
a) kontrolní s portlandským cementem, b) s obsahem 6 % NMK, c) 6 % NMK a 0,005 % CNT, d) 6 % NMK a 0,02 % CNT, e) 6 % NMK a 0,05 % CNT, f) 6 % NMK a 0,1 % CNT [8], [11]

Pro dosažení pozitivních výsledků, je jednou z nejdůležitějších úloh zajistit dostatečnou disperzi nanovláken v matrici. Tím se zabývala další studie pod vedením Metaxy a kolektivu. Byly použité uhlíkové nanovlákná v množství 0,048 % z hmotnosti cementu. Metoda zahrnovala disperzi nanovláken v záměsové vodě s přidavkem povrchově aktivních látek a ultrazvukové zpracování. Byly také zkoumány hodnoty optimální ultrazvukové energie na vliv disperze. Pro výzkum byl stanoven optimální poměr mezi sufraktanty (povrchově aktivní látky) a nanovlákná na 4,0. Hodnota optimální ultrazvukové energie byla stanovena na 2800 kJ/l směsi. Nižší ultrazvuková energie neposkytuje dostatečné rozdělení nanovláken a vyšší energie způsobuje defekty v délce nanovlákná, které vedou ke ztrátě výztužných schopností vlákná. Studie prokázala, že přidáním nanovláken se zvýší ohybová pevnost, téměř o 8 %. I když se mírně zlepšily mechanické vlastnosti, ze SEM snímků bylo zjištěno, že nanovlákná tvoří v matrici shluky. Na obrázku 10 je znázorněn SEM snímek uhlíkových nanovláken s různým poměrem povrchově aktivních látek (SFC) a nanovláken (CNT). [12]



Obrázek 10: SEM snímek uhlíkových nanovláken a) SFC/CNT = 2, b) SFC/CNT = 4 [12]

Dřívější pokusy se prováděly s přidavkem nanovláken do směsi od 0,5 % do 2,0 % z hmotnosti cementu. Při tomto množství docházelo k častým shlukům nanovláken, jak je znázorněno na obrázku 11. [13]



Obrázek 11: Shluky nanovláken v cementové kaši [13]

## 2.4. Nanočástice $\text{Al}_2\text{O}_3$

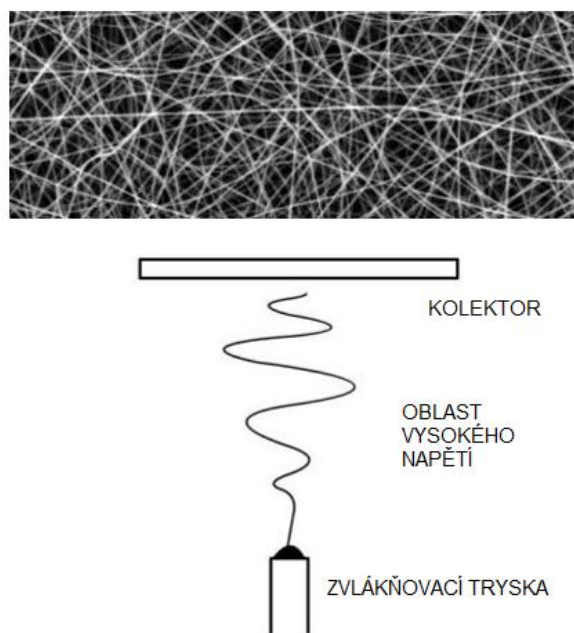
Pod vedením Nazari a Riahia byla provedena studie s nanočásticemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nanočástice měly v průměru 15 nm. Směs byla připravena nahrazením cementu nanočásticemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve výši 0,5 %, 1 %, 1,5% a 2%. Ukázalo se, že pevnost v tlaku se zvyšuje s nanočásticemi do 1 %, a pak pevnost klesá. Přesto vyšly pevnosti vyšší s použitím 2 % nanočástic, než u obyčejného betonu. [14]

### 3. Výroba nanovláken

Pro každý druh nanovláken je výrobní způsob trochu jiný. Způsob výroby nanovláken ovlivňuje jejich výsledné vlastnosti. Pro výrobu anorganických nanovláken se převážně používá metoda elektrostatického zvlákňování.

#### 3.1. Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování, neboli elektrospinning, je široce používaný postup pro výrobu vláken z roztoků nebo tavenin, v rozmezí od 2 nm do několika mikrometrů. Základní systém elektrospinningu se skládá z tří částí: zdroj vysokého napětí, zvlákňovací tryska a uzemněný kolektor. Vysoké napětí je připojeno na konec kapiláry obsahující roztok a se zvyšováním intenzity elektrického pole dochází k posunu roztoku ke kolektoru, sběrné desce, kde vytváří kuželovitý tvar známý jako Taylorův kužel. Výroba nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování je znázorněná na obrázku 12. [15]



Obrázek 12: Výroba nanovláken – elektrosinping [15]

Jednou z modifikací elektrostatické výroby nanovláken je electroblowing. Jedná se o vylepšení elektrosinpingu přidáním proudícího vzduchu kolem zvlákňovací trysky. Proudící vzduch přispívá k tvorbě Taylorova kužele, snižuje viskozitu roztoku a urychluje odpařování rozpouštědla z roztoku. [15]

Další modifikací je technologie Nanospider české firmy Elmarco. Principem technologie je zvlákňování z tenké vrstvy roztoku v silném elektrostatickém poli, bez použití trysek. Touto technologií lze vyprodukovat organická i anorganická nanovlákna s průměrem 80 nm až 500 nm. [16]

### **3.2. Odstředivé zvlákňování - forcespinning**

Tato metoda využívá ke zvlákňování odstředivé síly. K výrobě se používají roztoky nebo granulované pevné látky. Vlastnosti vláken lze volit dle rychlosti rotace, zvlákňovací trysce, teploty a viskozity látky. Jedná se o novou metodu, která je ještě ve fázi zkoumání, ale díky její jednoduchosti, bezpečnosti a univerzálnosti se předpokládá, že tato metoda v budoucnu najde uplatnění. Výroba nanovláken metodou forcespinning je znázorněná na obrázku 13. [17]



Obrázek 13: odstředivé zvlákňování [18]

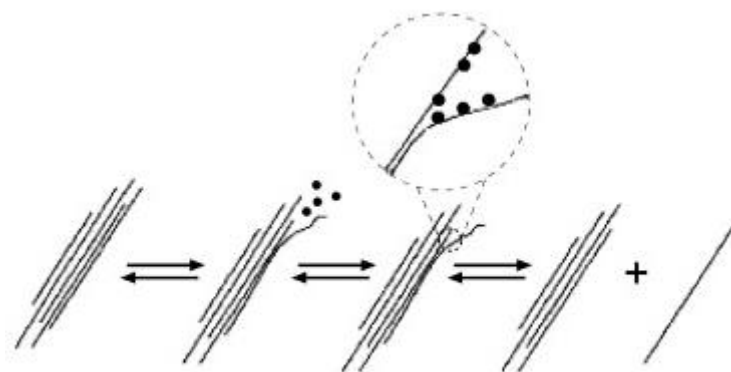


## 4. Rozdružování nanovláken

Pro plné využití nanovláken je nezbytné jejich dokonalé rozdělení v kompozitu. Nanovlákná jsou náchylná k vytváření aglomerátů, díky svému velkému měrnému povrchu a velkému poměru délky k tloušťce. Aglomeráty, shluky, mohou vznikat také vlivem Van der Waalsových sil. Roztoky s vyšší koncentrací nanovláken, mají větší tendenci k aglomeraci. To je způsobeno nedostatkem materiálu matrice na obalení povrchu nanovláken.

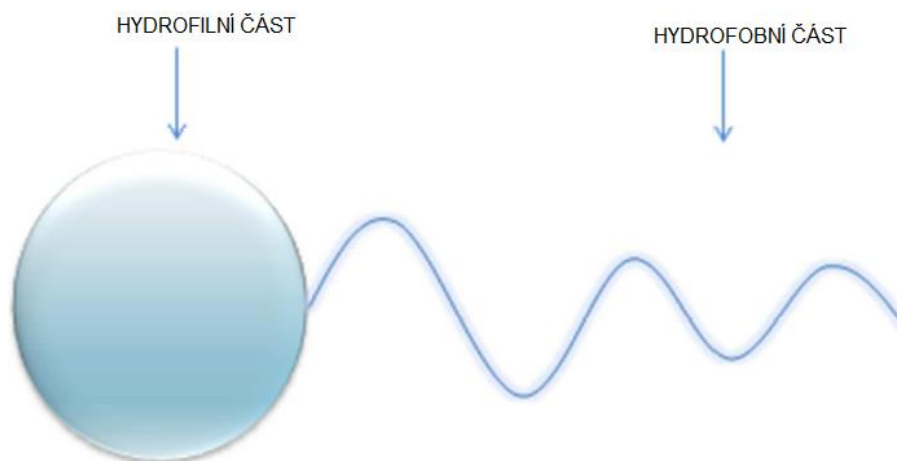
Pokud nedojde k dostatečnému rozdělení nanovláken, vzniklé shluky mohou tvořit defekty v matrici. Tím jsou negativně ovlivněny mechanické vlastnosti kompozitu. Dobře rozdispergovaná nanovlákná mají kolem sebe dostatek prostoru, mohou tak přenášet napětí, a tím i zlepšovat mechanické vlastnosti daného kompozitu. [19]

Nanovlákná lze rozdělovat mechanicky nebo chemickými metodami, kdy se mění povrchové napětí nanovláken. Mezi mechanické rozdělování patří vysokorychlostní míchání či ultrasonikace. Nevýhodou této metody je, že dochází k porušení nanovláken, kdy se sníží poměr délky k průměru. Chemické metody, zejména pro uhlíkové nanotrubičky, jsou úpravy povrchu nanovláken, nebo surfaktanty, které zlepšují smáčivost, a tak snižují tendenci k shlukování. Díky použití vhodného surfaktantu lze dosáhnout stability disperze. Mechanismus disperze nanovláken pomocí ultrazvuku a surfaktantu je znázorněn na obrázku 14. [20]



Obrázek 14: Průběh rozdělování jednotlivých nanovláken [20]

Surfaktanty mají charakteristickou amfifilní povahu molekuly. Znamená to, že se v molekule vyskytuje dvě části, a to hydrofilní a lipofilní. Pokud vzniká asociace ve vodném prostředí, pak hydrofilní část molekuly má silnou afinitu pro vodu (obrázek 15). Polární část musí mít silně polární hydrofilní skupiny, které zajistí rozpustnost ve vodě. Nepolární konec pak musí obsahovat dostatečně dlouhý řetězec, aby došlo k asociaci. [21]



Obrázek 15: Schématické zobrazení surfaktantů

Dle disociace ve vodě se pak dělí na surfaktanty:

- Aniontové – mezi nejznámější patří SDS - dodecylsulfát sodný a SDBS - dodecylbenzensulfát sodný
- Kationtové – zde patří DDAC didodecyldimethylamonium nebo CTAB - cetyltrimethylamonium
- Neionogenní – nevykazují ionizaci ve vodném roztoku. Řadí se zde Triton X-100 nebo TWEEN.
- Amfoterní – syntetické: betainy, sulfobetainy; přírodní látky: aminokyseliny, fosfolipidy [22]

Principem dispergace pomocí ultrasonikace je ultrazvuková kavitace. Kavitace je děj, během kterého v kapalině dochází ke vzniku dutin (bublin) a k jejich následnému kolapsu. Kavitace je zejména určena tlakem a teplotou kapaliny. Po vzniku bubliny je uvnitř ní vakuum, které je okamžitě nahrazeno parami okolní kapaliny a to následuje implozí bubliny a s tím i uvolnění vlny energie. Během zániku bubliny dochází také k obrovskému lokálnímu nárůstu teploty. [23]

## **5. Pozorování kvality distribuce nanovláken**

Hlavním ukazatelem, zda mají nanovlákná pozitivní účinek v kompozitu, jsou zkoušky, kterými přímo měříme požadovanou vlastnost (pevnost v tlaku, pevnost v tahu, propustnost atd.). Většinou je ale důležité, aby byly prováděny kontroly i během přípravy suspenze.

### **5.1. Mikroskopické metody**

K zobrazení nanovláken jsou vhodné všechny typy mikroskopů. Patří tady optické mikroskopy (světelné), transmisivní elektronové mikroskopy TEM a řádkovací elektronové mikroskopy SEM. Optické mikroskopy mají nejjednodušší obsluhu, nepotřebují zvláštní přípravu vzorků a zvládnou až 1000 násobné zvětšení. Pro zobrazení nanovláken se však častěji používá mikroskopů elektronových.

Optická mikroskopie je vhodná pro pozorování shluků nanovláken, které mohou po nedostatečné dispergaci nastat. Větší zvětšení u elektronové mikroskopie pak umožňuje zkoumání jednotlivých nanovláken. Lze sledovat jak distribuci, tak i morfologii či přítomnost nečistot. [24]

### **5.2. Spektroskopické metody**

Tato metoda je založena na interakci elektromagnetického záření se vzorkem. Dělí se na dvě metody: UV/Vis spektroskopie a Ramanova spektroskopie.

Podstatou metody UV/Vis je sledování absorpce elektromagnetického záření s vlnovou délkou od 200 do 800 nm. Každá látka má vlastní absorpční spektra a specifické peaky. Sledovanou hodnotou je absorbance, což je záporný dekadický logaritmus transmitance.

Ramanova spektroskopie je založena na sledování změn v energetických stavech molekul. Po interakci mezi elektromagnetickým zářením a atomy, mají rozptýlené fotony jinou energii, než fotony dopadající. Tento rozdíl v energiích je charakterizován stupněm excitace. Podobně jak u metody UV/Vis, jsou i Ramanova spektra specifická pro různé látky. [24]

## **6. Metody výroby nanokompozitů**

### **6.1. Suchý způsob**

Jedná se o nejčastěji používaný způsob výroby nanokompozitů v keramice. Výsledky ale ukazují, že výroba není velmi efektivní z důvodu rozdělení nanovláken.

Podstatou výroby je smíchání nanovláken ve vodě s keramickým práškem. Nanovlákná jsou následně rozdělena a homogenizována pomocí ultrasonikace. Zhotovená suspenze se vysuší, mechanicky podrtí a následně se proseje přes síto. Konečný výrobek se vytváří lisováním za tepla. Tento způsob byl použit pro výrobu kompozitů s různými matricemi (např. nitrid křemičitý, oxid hlinitý, mullit a oxid křemičitý). [25]

### **6.2. Mokrý způsob**

Tato metoda využívá tzv. heterokoagulace částic. Ta vznikne, pokud se smíchají dva elektrostaticky stabilní roztoky s opačným nábojem částic. Nanovlákná jsou pak obalená částicemi keramického prášku. Důležitým faktorem, aby metoda byla proveditelná, je velikost průměru částic keramického prášku, která se musí rovnat velikosti nanovláken.

Aby byla suspenze stabilní, používá se surfaktanty, nebo disperzní činidla. Nanovlákná v dané suspenzi se často dispergují ultrazvukem za přídavku surfaktantu. Anionaktivní nebo kationaktivní surfaktanty pak mění efektivní povrchové napětí částic od kladného po záporný. I když jsou po výpalu surfaktanty odstraněny, mají tendenci zanechávat v materiálu nečistoty.

Speciálně pro uhlíkové nanovlákná byl vyvinut způsob úpravy, kdy se pomocí kyseliny dusičné a sírové zbavuje amorfního uhlíku. Kyseliny jsou také schopny nahradit strukturální defekty karboxylovou kyselinou, případně jinými kyslík obsahující skupinami. Nanotrubičky jsou díky kyselinám elektrostaticky stabilizovány ve vodě, nebo polárních rozpouštědlech. Elektrostatické odpuzování pak vede k vyšší stabilitě suspenze. [25]

### **6.3. Metoda sol - gel**

Jedná se o metodu, kdy se koloidní suspenze – sol přemění polykondenzační reakcí na viskózní gel a ten se pak převede na pevnou látku. Jedná se o metodu poměrně náročnou a nákladnou. Často se využívá k přípravě tenkých filmů, aerogelů či různých keramických kompozitů. [26]

## **7. Deformační mechanismy v nanokompozitech**

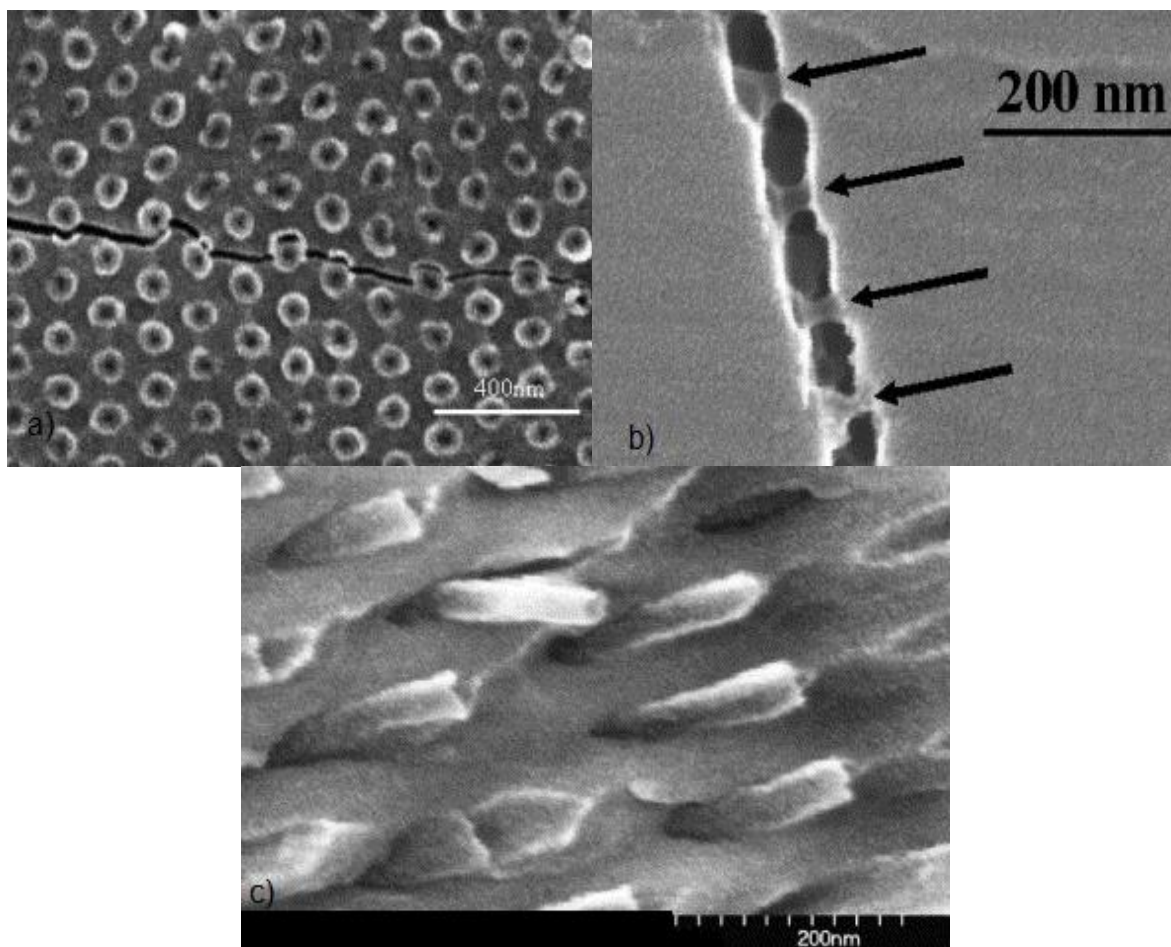
Byl proveden výzkum hledající deformace spojené s nanovláknem v keramické matici. Tyto mechanismy byly rozděleny do tří skupin (obr. 16):

- a) Odklonění trhliny
- b) Přemostění trhliny
- c) Vytáhnutí vlákna

Odklonění trhliny je případ, kdy vzniklá trhlina se šíří kolem vlákna, které nemá dostatečné pevnosti na rozhraní vlákno – matrice, a proto nanovláknem spíše podporuje vznik trhliny než její ukončení šíření. Teno stav, je častěji pozorován u trhlín vzniklých napříč axiálním směrem vlákna.

Naopak u přemostění trhliny dochází tehdy, je-li vzniklá trhlina kolmo na axiální směr vlákna. V tomto případě je nanovláknem schopno zabránit rozvoji trhlín. Trhlina sice prochází přes rozhraní vlákno – matrice, ale díky tahovému napětí nanovláknem nedochází k dalšímu rozevírání trhliny.

Pokud dojde po přemostění trhliny k dalšímu namáhání a je překročeno určité smykové napětí mezi vláknem a maticí, dojde k vytáhnutí vlákna. [27]



Obrázek 16: REM snímek znázorňující na rozhraní nanovlákn – matrice  
 a) odklonění trhliny, b) přemostění trhliny, c) vytáhnutí vlákna [27]

## 8. Dostupnost nanovláken

Dostupnost a cena nanovláken jsou jedny z příčin omezení využití ve stavebnictví. U nás jedním z výrobců je firma Pardam s.r.o. Tato firma vyrábí různé typy anorganických nanovláken jako NnF CERAM –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NnF CERAM  $\text{SiO}_2$  nebo NnF CERAM  $\text{TiO}_2$ . Bohužel neudává prodejní cenu nanovláken. Mezi evropské a americké obchodní firmy pak patří US Research Nanomaterials, Inc; SIGMA-ALDRICH nebo Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.

Dodavatelé většinou udávají cenu za 1 g nebo 1 kg nanovláken. Konkrétně cena uhlíkových nanovláken CNFs se pohybuje v rozmezí 12 400 – 18 600 Kč/kg. Pro cementové kompozity se jeví vhodná koncentrace kolem 0,006 % z hmotnosti navážky a při aplikaci nanovláken dojde ke zvýšení ceny o 32 Kč/kg. Z toho je patrné, že pro větší průmyslovou výrobu je cena vysoká. Jelikož jsou nanovlákná ve fázi výzkumu a jsou vyvíjeny nové ekonomičtější metody výroby nanovláken, je pravděpodobné, že se cena sníží. [28]

## Praktická část

O využití nanovláken v žárobetonech je doposud zaznamenáno minimum. Anorganická nanovlákná vyžadují rozsáhlé zkoumání v oblasti dávkování a dispergaci. Pro plné využití nanovláken je důležité jak správně připravit stabilní suspenzi a jakým způsobem ji dávkovat do záměsové vody. Úkolem této práce je prozkoumat jak ovlivňují nanovlákná vlastnosti žárobetonů.

## 9. Použité suroviny

- Hlinitanový cement SECAR 71
- Kamenivo MULCOA 45
- Anorganická nanovlákná  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  společnosti Pardam, s.r.o.
- Vodní sklo, HMFS 65

### 9.1. Hlinitanový cement

Hlinitanové cementy obsahují 50 – 80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a základní fáze tvoří:

- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA)
- kalciundialuminát ( $\text{CA}_2$ ) – udává konečné pevnosti
- dodekakalciumheptaaluminát ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ )

Tabulka 2: Chemické složení hlinitanového cementu SECAR 71

$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
$\geq 68,5\%$	$\leq 31,0\%$	$\leq 0,8\%$	$\leq 0,4\%$	$< 0,4\%$	$< 0,5\%$	$< 0,3\%$	$< 0,5\%$

### 9.2. Kamenivo MULCOA

Kamenivo MULCOA je šamotové kamenivo s obsahem 65 % mullitu, vyrobené kalcinací nízko alkalických jíílů.

Tabulka 3: Chemické složení kameniva MULCOA 45

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
46,8 %	50,0 %	1,89 %	0,95 %



### 9.3. HMFS

Hexametafosfát sodný (HMFS) také označován jako Grahamova sůl či polyfosforečnan sodný  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ . Jedná se o bílý prášek, snadno rozpustný ve vodě. Je hygroskopický, používá se jako změkčovač vody, k povrchové úpravě kovů, výroba čisticích prostředků a ztekucovač v keramickém průmyslu. Další parametry jsou v tabulce 4. [30]

Tabulka 4: parametry HMFS

Rozpustnost	Ner rozpustný v organických rozpouštědlech
Sytná hmotnost	1100 – 1500 kg·m <sup>-3</sup>
Bod tání	628 °C
Bod varu	1500 °C

### 9.4. Vodní sklo

Vodním sklem se označuje soustava  $\text{SiO}_2 - \text{Me}_2\text{O}$ , kde Me je alkalický kov (sodík, draslík atd.). Vodní sklo se dodává jako roztok nebo pevná látka. Nejdůležitější parametr je silikátový modul, který udává poměr mezi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Me}_2\text{O}$ . Obvykle se pohybuje v rozmezí 2,0 až 3,7. Dalším důležitým parametrem je hustota, která poskytuje informace o koncentraci a složení vodního skla.

Vodní sklo se vyrábí použitím stacionárních nebo rotačních autoklávů. Po dávkování potřebného množství vody a dané frity (Na, K), se udržuje tlak v autoklávu okolo 0,6 MPa po dobu 3 až 4 hodin. Pak se vodní sklo přepouští do zásobníků. Vodní sklo se taky vyrábí hydrotermální metodou, kdy dochází k reakci mezi křemičitým pískem a vysoce koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného. [31]

Tabulka 5: Vodní sklo použité v experimentu

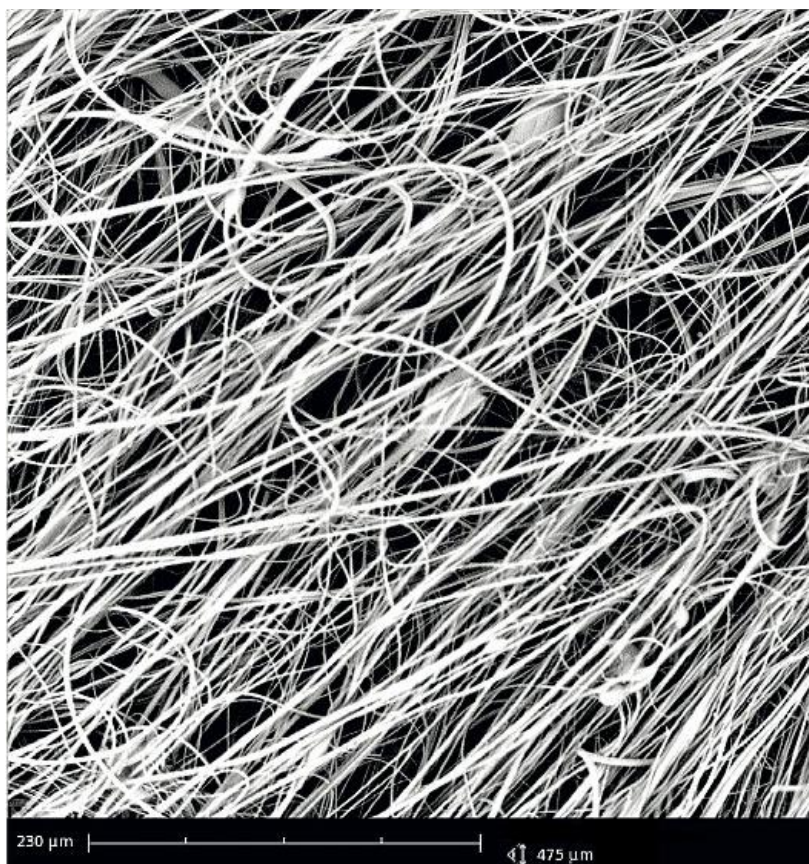
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	Sušina	Váhový poměr	hustota
16,68 %	28,10 %	44,78 %	1,68	1550 kg·m <sup>-3</sup>

## 9.5. SiO<sub>2</sub> nanovlákná

Použitá SiO<sub>2</sub> nanovlákná jsou firmy Pardam, s.r.o., která je vyrábí technologií odstředivým zvláknováním. Parametry nanovláken jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: parametry použitých SiO<sub>2</sub> nanovláken [29]

struktura	amorfní
průměr	150 – 400 nm ±100
délka	od 2 do stovky μm
měrný povrch	300 – 500 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
bod tání	1665 °C
součinitel tepelné vodivosti	1,3 W/m·K
krystalová fáze	amorfní SiO <sub>2</sub>



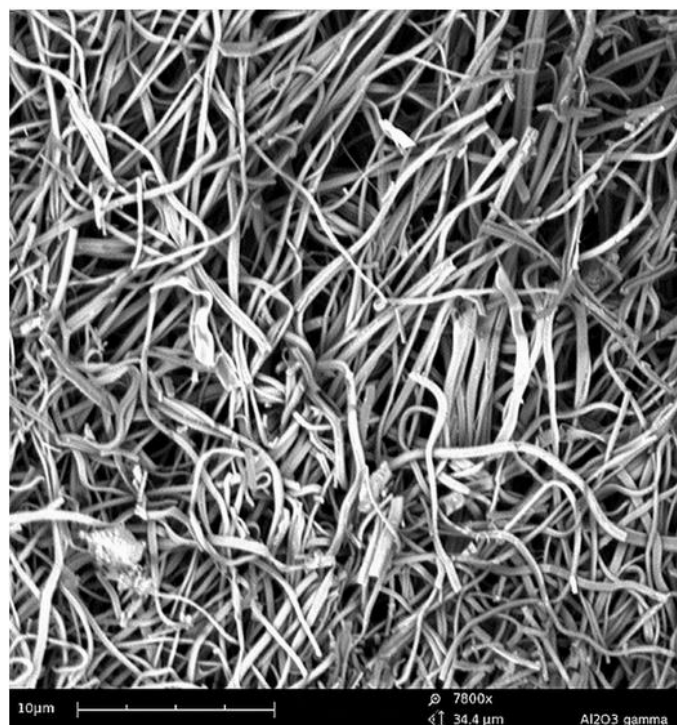
Obrázek 17: Snímek SiO<sub>2</sub> nanovláken z elektronového mikroskopu 13000x zvětšený [32]

## 9.6. $\text{Al}_2\text{O}_3$ nanovlákná

Nanovlákná společnosti Pardam, s.r.o. se skládají z oxidu hlinitého a malého podílu pórovitých částic stejného chemického složení. Většinou jsou vyráběny v krystalové fázi  $\gamma$  – gama, ale lze modifikovat i na jiné fáze jako např.  $\alpha$  – alfa.

Tabulka 7: parametry použitých  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken

struktura	polykrystalická
průměr	150 – 400 nm $\pm 100$
délka	od 2 do stovky $\mu\text{m}$
měrný povrch	30 – 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
bod tání	2072 $^\circ\text{C}$
součinitel tepelné vodivosti	30 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
krystalová fáze	$\gamma$ - gama
Fyzikální forma	bílý prášek



Obrázek 18: Snímek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken z elektronového mikroskopu 7800x zvětšený [33]

## 10. Výrobní postup

V této práci byly nanovlákná dávkovány ve formě suspenze. Dle doposud provedených výzkumů na cementových kompozitech se jeví nejvhodnější dávkování nanovláken v řádech tisícín. Pro sledování změn mechanických vlastností v závislosti na přídatku nanovláken byly zvoleny hmotnostní koncentrace vzhledem k suché navážce 0,005%; 0,01%; 0,05% a 0,1%.

Do nanovláknenné suspenze byly zvoleny dva druhy surfaktantů: vodní sklo a HMFS, aby bylo dosaženo stabilní suspenze. Složení jednotlivých suspenzí je uvedeno v tabulce 8.

Tabulka 8: složení 0,3% nanovláknenné suspenze – 1200 ml

Suspenze	nanovlákná	surfaktant	m nanovláken [g]	m surfaktantu [g]
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vodní sklo	3,6	3
B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
C	SiO <sub>2</sub>			
D	SiO <sub>2</sub>			
E	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HMFS		
F	SiO <sub>2</sub>			

Suspenze se nejdříve mechanicky míchala po dobu 5 minut pomocí magnetického míchadla při 900 otáčkách za minutu. Po počáteční homogenizaci, byly nanovlákná rozduřována pomocí ultrazvukové vaničky DSA–50–GL–1,8L. Ultrazvuková vanička primárně slouží k čištění nástrojů, ale lze ji využít i k homogenizaci. Ultrazvuk procházející kapalinou způsobuje intenzivní kmitání molekul a dochází k rozduření shluků nanovláken. Ultrazvuková vanička je zobrazená na obrázku 19. Ultrasonikace byla prováděna 14 minut při teplotě 25 °C ve 2 minutových intervalech, kdy byla ultrasonikace pozastavena po dobu 2 minut z důvodu přehřívání suspenze. Parametry ultrasonikace jsou uvedeny v tabulce 9.



Obrázek 19: Ultrazvuková vanička [34]

Tabulka 9: parametry ultrasonikace

Suspenze	nanovláknna	Frekvence [kHz]	Síla [W]
A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	40	40
B	$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	20
C	$\text{SiO}_2$	40	40
D	$\text{SiO}_2$	20	20
E	$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	20
F	$\text{SiO}_2$	20	20

Po ukončení ultrasonikace bylo odebráno požadované množství suspenze a smícháno se záměsovou vodou a následně byl roztok smíchán se suchou navážkou. Zkoušení bylo provedeno na směsi z hlinitanového cementu (tabulka 10) na trácích 20×20×100 mm a žárobetonových vzorcích (tabulka 11) o rozměrech 40×40×160 mm. Cementová směs byla míchána ručním mixérem a žárobetonová směs laboratorní míchačkou.

Tabulka 10: složení směsi z hlinitanového cementu

surovina		Navážka
Hlinitanový cement SECAR 71		250 g
voda		100 ml
surfaktant		0,75 g
nanovlákná	0,005%	4,17 ml
	0,01%	8,34 ml
	0,05%	41,67 ml
	0,1%	83,33 ml

Tabulka 11: složení žárobetonové směsi

surovina		navážka	
hl. cem. SECAR 71		360 g	20 %
pomletý lupek MULCOA 0 – 250 µm		180 g	10 %
kamenivo MULCOA	0 – 1	514,3 g	70 %
	1 – 3	376,6 g	
	3 – 6	369,1 g	
voda		144 ml	40 % z hm.cem.
vodní sklo		2,16 g	0,6 % z hm.cem.
nanovlákná		30 ml suspenze	0,005 % z hm. navážky
		60 ml suspenze	0,01 % z hm. navážky

Po sedmi dnech byly trámečky odformovány, změřeny a zváženy. Vhodné rozdužení nanovláken bylo zkoumáno na suspenzi po ukončení ultrasonikace pomocí optického mikroskopu. Na přístroji Viskomat NT byly sledovány reologické vlastnosti na suspenzi s různým množstvím nanovláken. Na vzorcích z hlinitanového cementu byly provedené zkoušky: objemová hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Také byla zkoumána disperze nanovláken pod elektronovým mikroskopem. Vzorky žárobetonu byly vypálené na 1250 °C a 1450 °C s teplotním nárůstem 3 °C za minutu a výdrži 3 hodiny. Na vzorcích bylo měřeno: objemová hmotnost, smrštění pálením, zdánlivá pórovitost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Dále byly vytvořeny trámečky 20×20×100 mm z žárobetonu a měřená délková roztažnost.

## 11. Použité vzorce

Pevnost v tahu za ohybu a tlaku:  $f_c = \frac{F}{A}$   $R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$

Modul pružnosti:  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$

Celkové smrštění:  $DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100 [\%]$

Smrštění sušením:  $DS = \frac{l_s - l_z}{l_z} \cdot 100 [\%]$

Smrštění pálením:  $DP = DC - DS [\%]$

Zdánlivá pórovitost:  $PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100$

Kde:

F – potřebná síla k porušení vzorku

A – tlačná plocha vzorku

l – délka podpor

b, h – šířka, výška vzorku

$\sigma$ ,  $\varepsilon$  – napětí, deformace

$l_z, l_s, l_p$  – délka vzorku po vytvoření, vysušení, výpalu

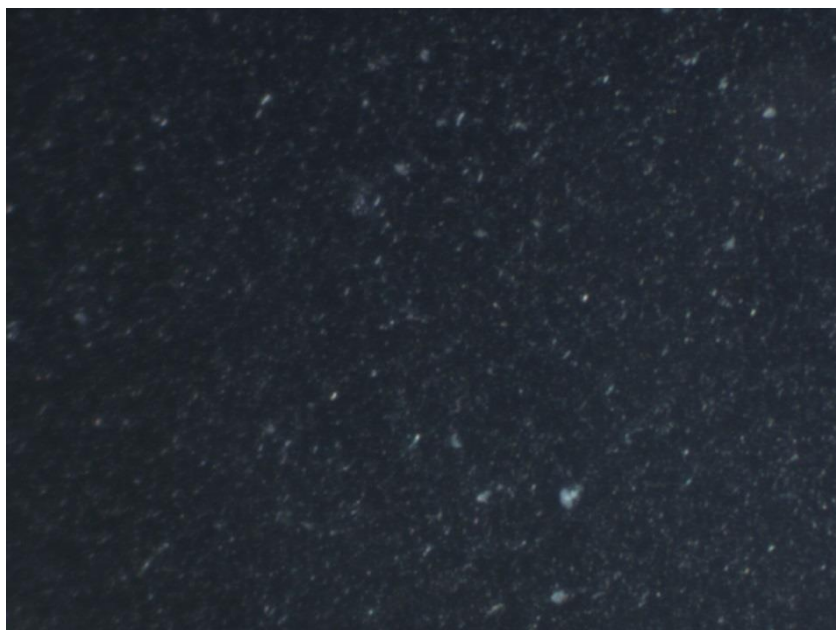
$m_n, m_s$  – hmotnost vzorku nasáklého, suchého

$m_{nw}$  – hmotnost nasáklého vzorku zvážená hydrostaticky

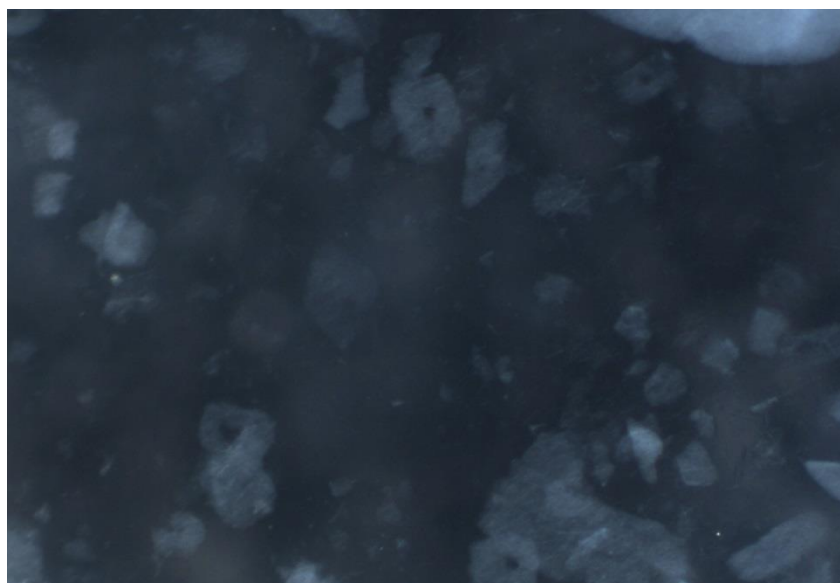
## 12. Výsledky experimentu

### 12.1. Mikroskopie připravené suspenze

Po přípravě suspenze byla provedena optická mikroskopie pro zaznamenání případných shluků nanovláken či nedostatečného rozdružení.



Obrázek 20: Rozdružení Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanovláken v suspenzi, zvětšení 350x



Obrázek 21: Rozdružení SiO<sub>2</sub> nanovláken v suspenzi, zvětšení 350x



## 12.2. Reologie

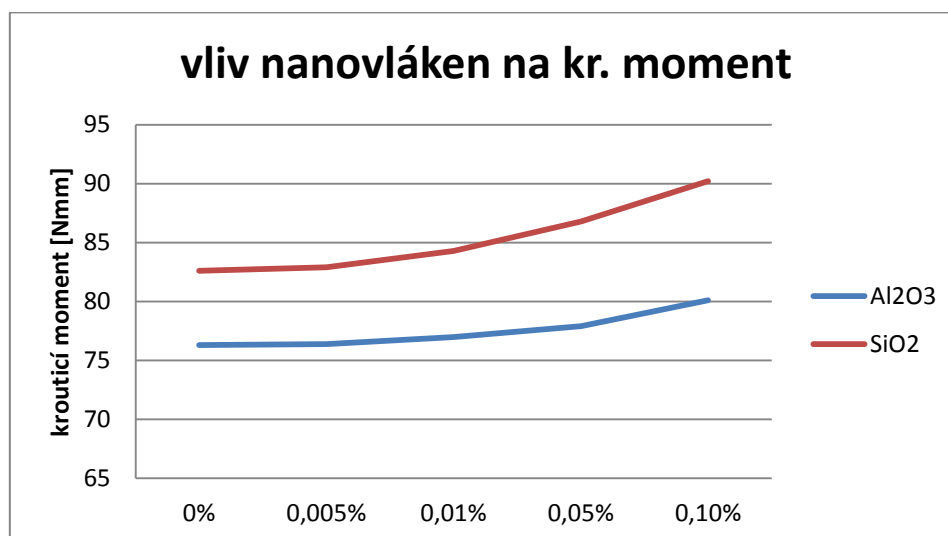
Reologické vlastnosti byly měřeny pomocí rotačního viskozimetru Viskomat NT. Výstupní hodnotou viskozimetru je krouticí moment, díky kterému byla vytvořena toková křivka směsi. Složení směsi bylo totožné jak pro trámečky 20×20×100 mm, viz tabulka 10. Měření bylo provedeno s vodním sklem.

Tabulka 12: Vliv  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken na krouticí moment

Čas [min]	Rychlost ot. [ot/min]	Nanovlákná [%]	kr. moment [Nmm]
5	100	0	76,3
10		0,005	76,4
15		0,01	77,0
20		0,05	77,9
25		0,1	80,1

Tabulka 13: Vliv  $\text{SiO}_2$  nanovláken na krouticí moment

Čas [min]	Rychlost ot. [ot/min]	Nanovlákná [%]	kr. moment [Nmm]
5	100	0	82,6
10		0,005	82,9
15		0,01	84,3
20		0,05	86,8
25		0,1	90,2



## 12.3. Vliv ultrasonikace

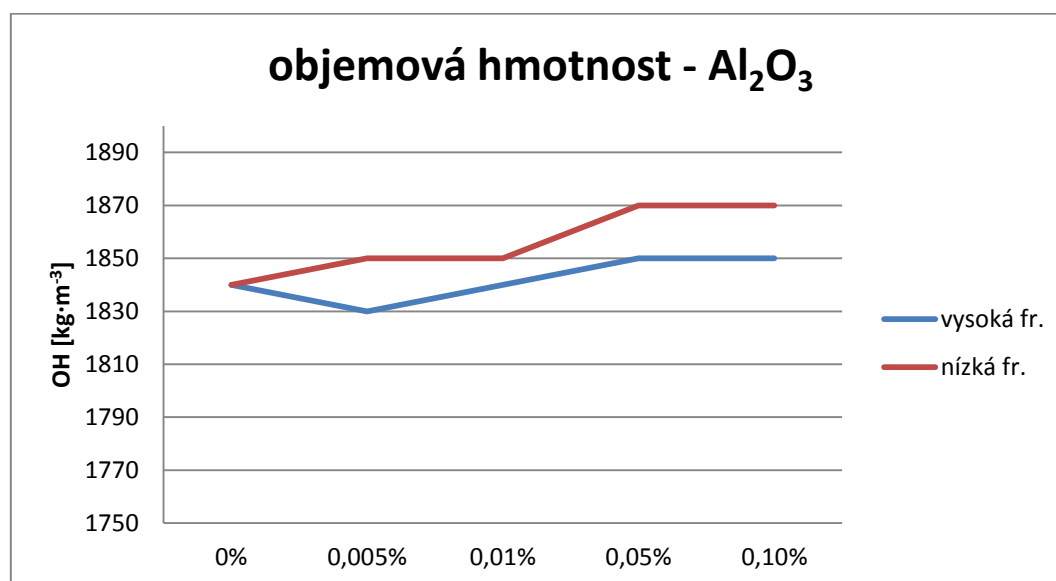
Byly připravené suspenze s různými parametry ultrasonikace (viz tabulka 9) a sledován vliv na objemovou hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a tlaku.

Tabulka 14: Objemová hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku na vzorcích 20×20×100 mm s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanovláknky

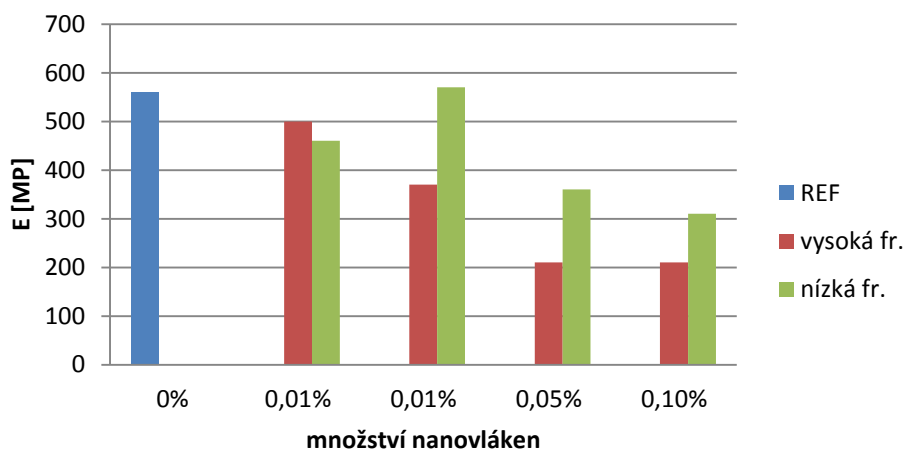
frekvence	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	OH [kg·m <sup>-3</sup> ]	E [MPa]	R <sub>f</sub> [MPa]	F <sub>c</sub> [MPa]
vysoká <sup>1</sup>	0,005	1830	500	2,8 ± 0,4	42,9 ± 4,2
	0,01	1840	370	2,3 ± 0,3	40,7 ± 5,1
	0,05	1850	210	2,0 ± 0,3	35,3 ± 2,8
	0,1	1850	210	2,0 ± 0,6	28,4 ± 7,3
nízká <sup>2</sup>	0,005	1850	460	3,7 ± 0,4	52,3 ± 4,1
	0,01	1850	570	3,1 ± 0,5	46,5 ± 7,2
	0,05	1870	360	2,3 ± 0,8	32,5 ± 5,3
	0,1	1870	310	2,2 ± 0,3	32,2 ± 3,5
referenční		1840	560	3,4 ± 0,6	51,4 ± 6,8

<sup>1</sup> – frekvence 40 kHz, síla 40 W

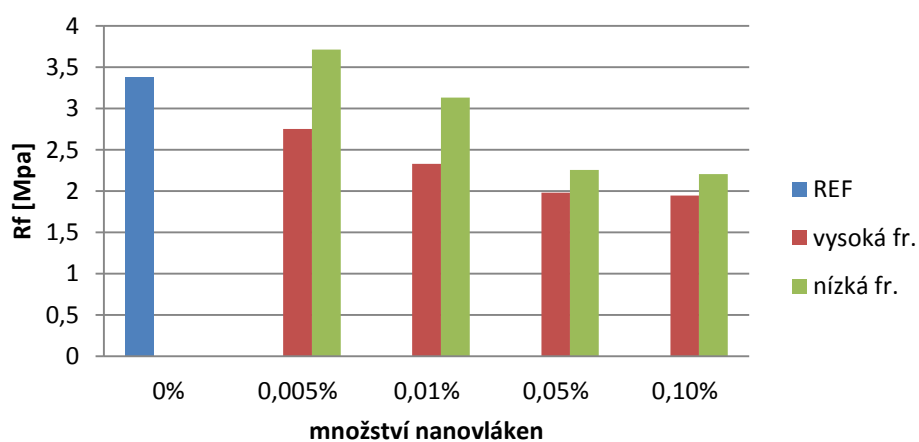
<sup>2</sup> – frekvence 20 kHz, síla 20 W



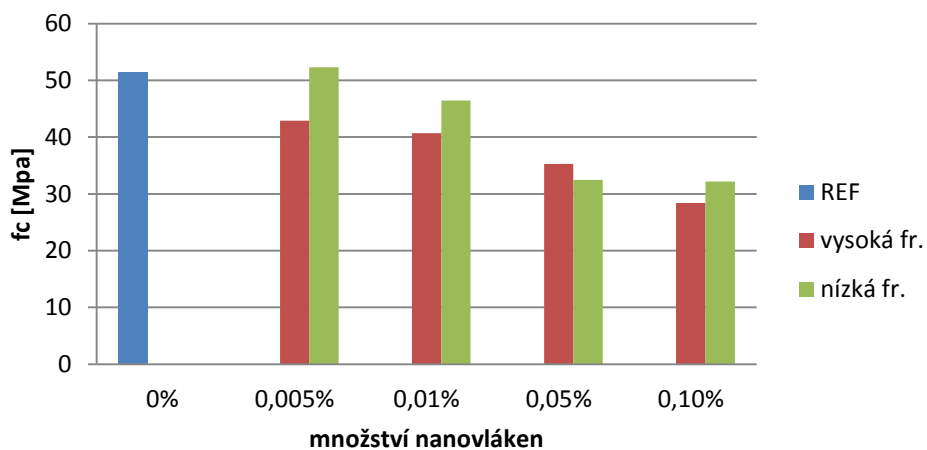
### modul pružnosti - $\text{Al}_2\text{O}_3$



### Pevnost v tahu za ohybu - $\text{Al}_2\text{O}_3$



### Pevnost v tlaku - $\text{Al}_2\text{O}_3$

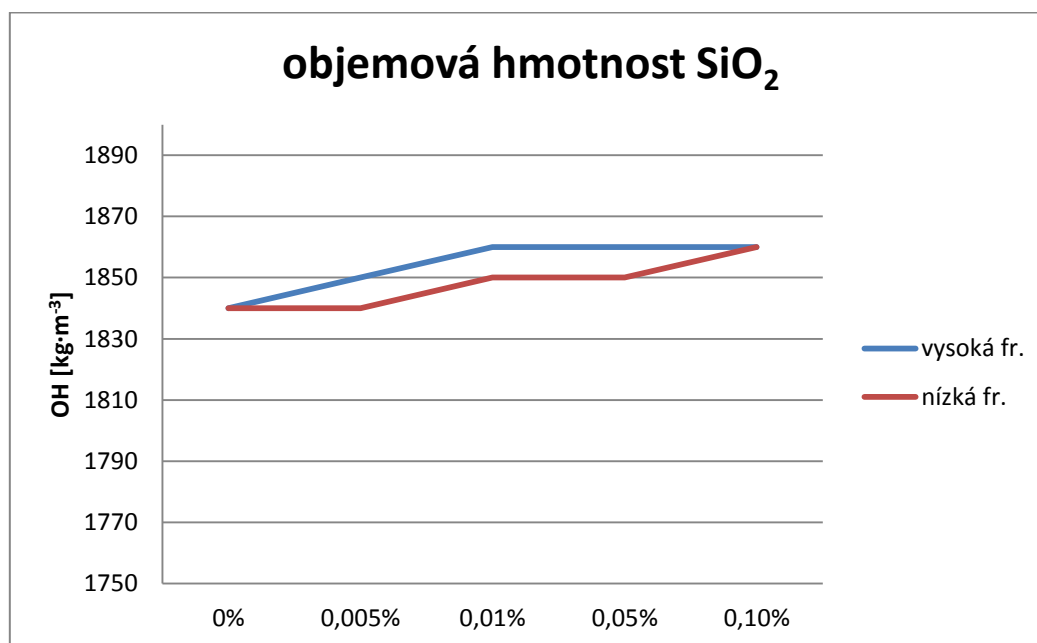


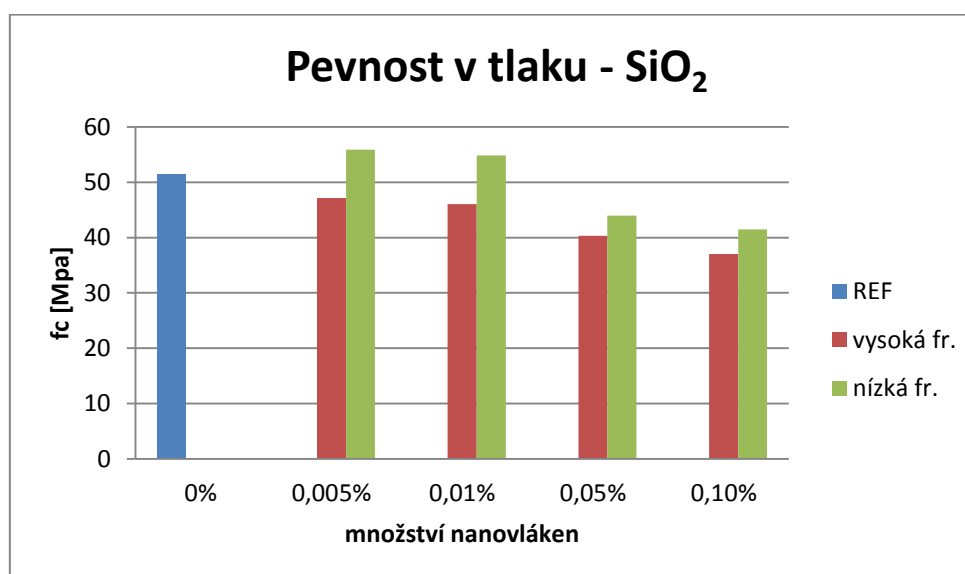
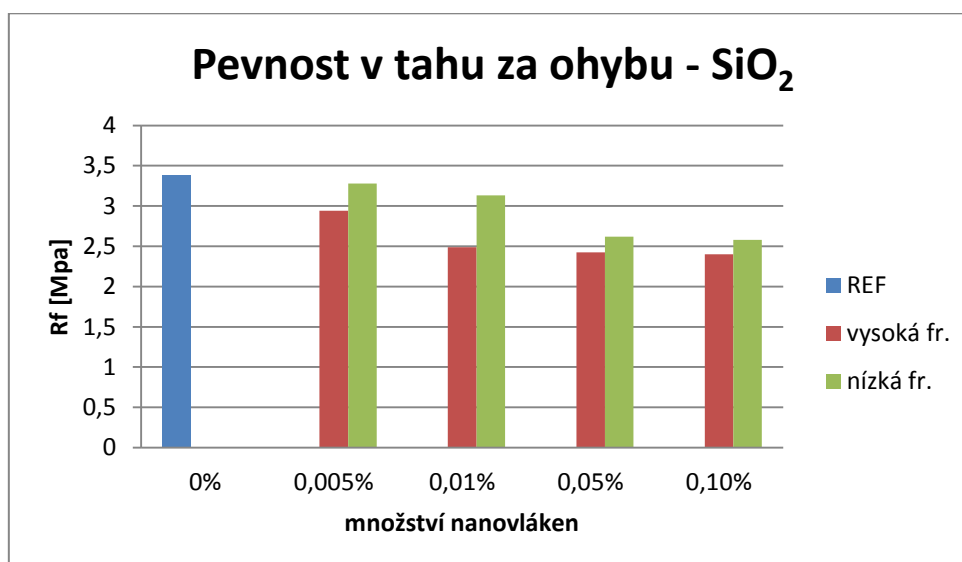
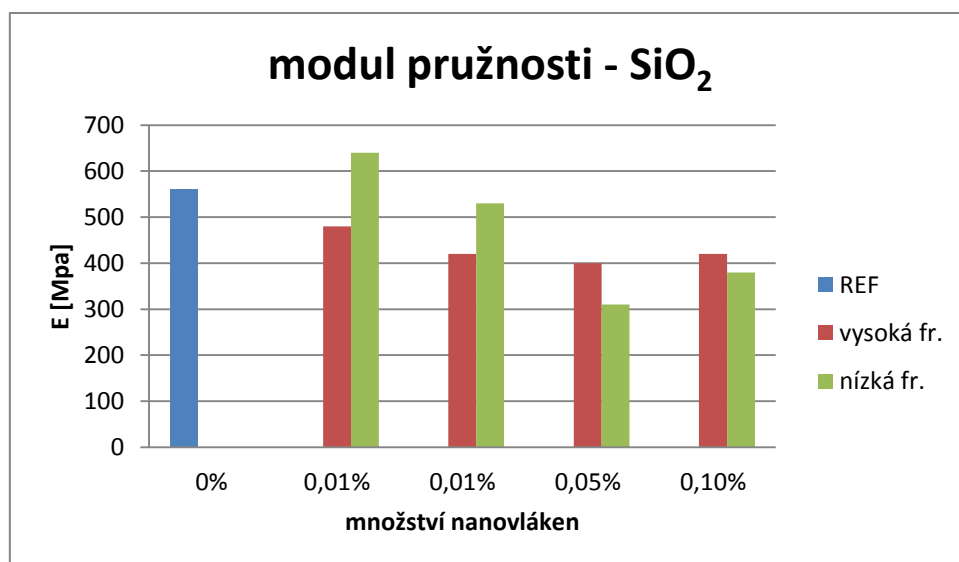
Tabulka 15: Objemová hmotnosť, modul pružnosti, pevnosť v tahu za ohybu a pevnosť v tlaku na vzorcoch 20×20×100 mm s SiO<sub>2</sub> nanovláknymi

frekvencia	SiO <sub>2</sub> [%]	OH [kg·m <sup>-3</sup> ]	E [MPa]	R <sub>f</sub> [MPa]	F <sub>c</sub> [MPa]
vysoká <sup>1</sup>	0,005	1850	480	2,9 ± 0,4	47,1 ± 3,4
	0,01	1860	420	2,5 ± 0,6	46,0 ± 5,6
	0,05	1860	400	2,4 ± 0,3	40,3 ± 4,7
	0,1	1860	420	2,4 ± 0,3	37,0 ± 6,3
nízka <sup>2</sup>	0,005	1840	640	3,3 ± 0,7	55,9 ± 4,1
	0,01	1850	530	3,1 ± 0,5	54,8 ± 6,5
	0,05	1850	310	2,6 ± 0,4	44,0 ± 3,7
	0,1	1860	380	2,6 ± 0,5	41,5 ± 8,2
referenčný		1840	560	3,4 ± 0,8	51,4 ± 7,1

<sup>1</sup> – frekvencia 40 kHz, sila 40 W

<sup>2</sup> – frekvencia 20 kHz, sila 20 W



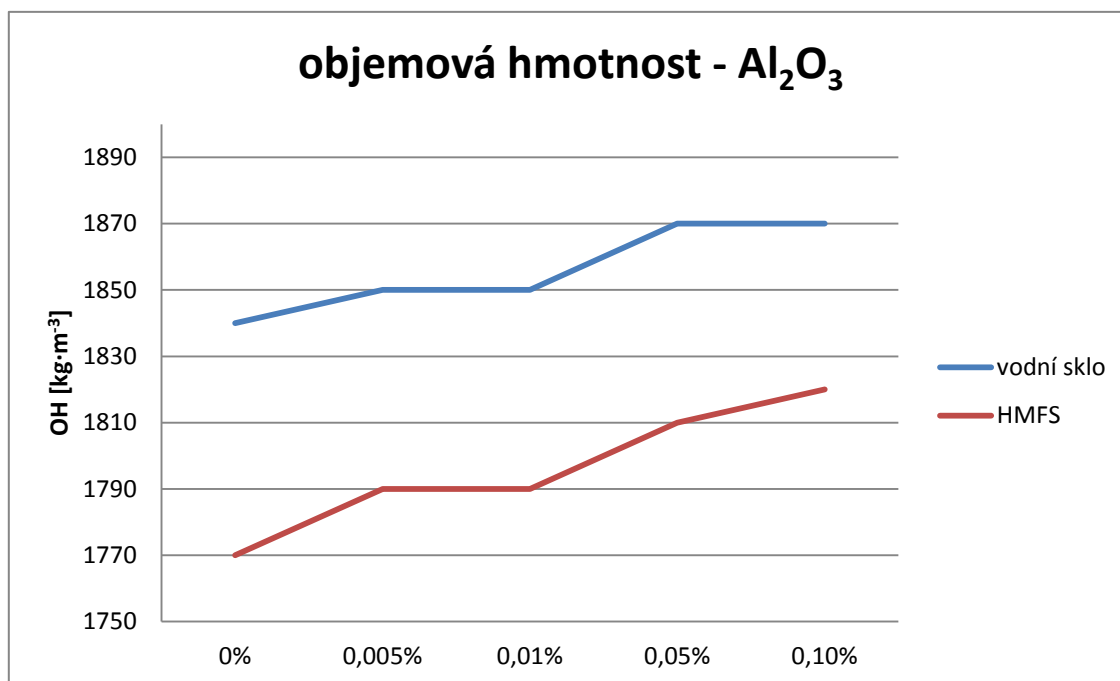


## 12.4. Vliv surfaktantu

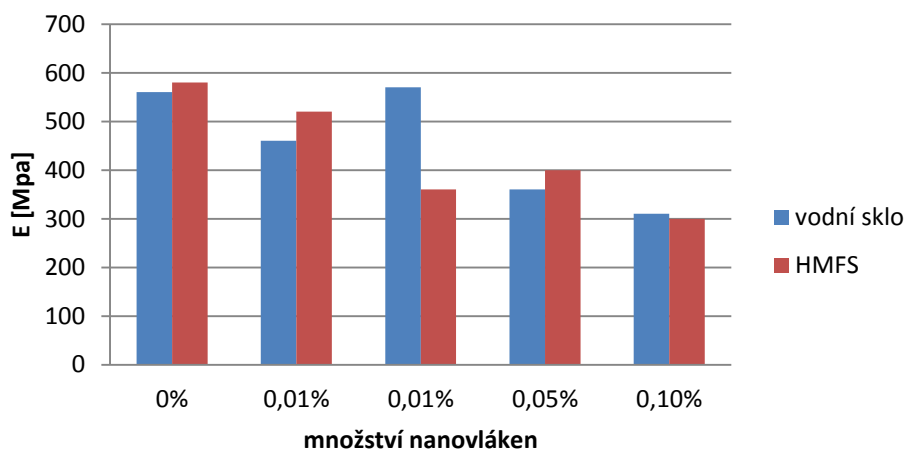
Byly připravené suspenze s různými surfaktanty: vodní sklo a HMFS. Byl sledován vliv na objemovou hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a tlaku.

Tabulka 16: Objemová hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku na vzorcích 20×20×100 mm – vliv surfaktantu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanovlákná

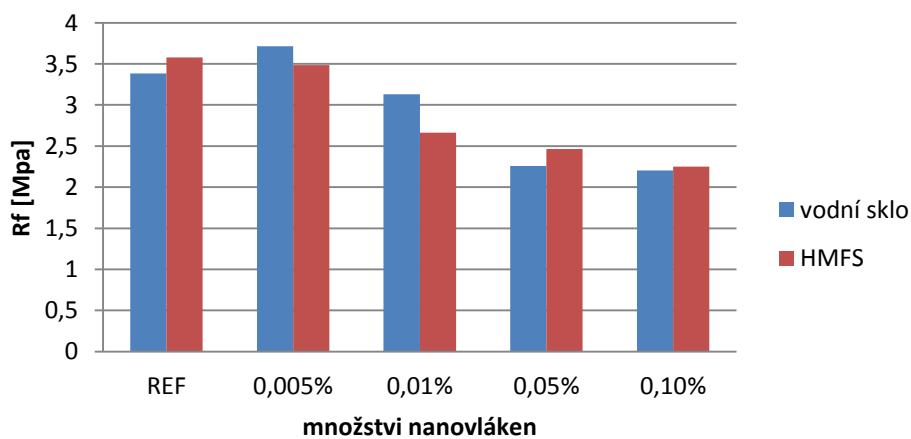
surfaktant	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	OH [kg·m <sup>-3</sup> ]	E [MPa]	R <sub>f</sub> [MPa]	F <sub>c</sub> [MPa]
Vodní sklo	0,005	1850	460	3,7 ± 0,4	52,3 ± 4,1
	0,01	1850	570	3,1 ± 0,5	46,5 ± 7,2
	0,05	1870	360	2,3 ± 0,8	32,5 ± 5,3
	0,1	1870	310	2,2 ± 0,3	32,2 ± 3,5
	referenční	1840	560	3,4 ± 0,6	51,4 ± 6,8
HMFS	0,005	1790	520	3,5 ± 0,5	48,1 ± 7,3
	0,01	1790	360	2,7 ± 0,8	41,3 ± 5,7
	0,05	1810	400	2,5 ± 0,4	31,1 ± 6,4
	0,1	1820	300	2,3 ± 0,5	30,1 ± 5,8
	referenční	1770	580	3,5 ± 0,7	49,4 ± 7,1



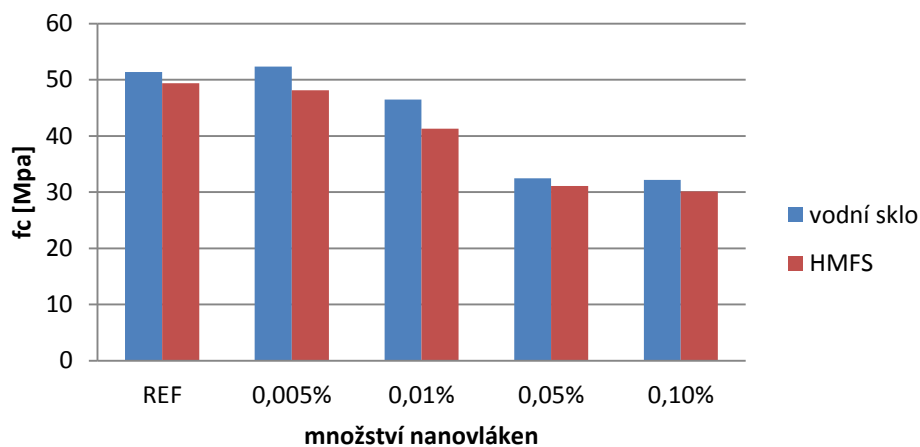
### modul pružnosti - $\text{Al}_2\text{O}_3$



### Pevnost v tahu za ohybu - $\text{Al}_2\text{O}_3$

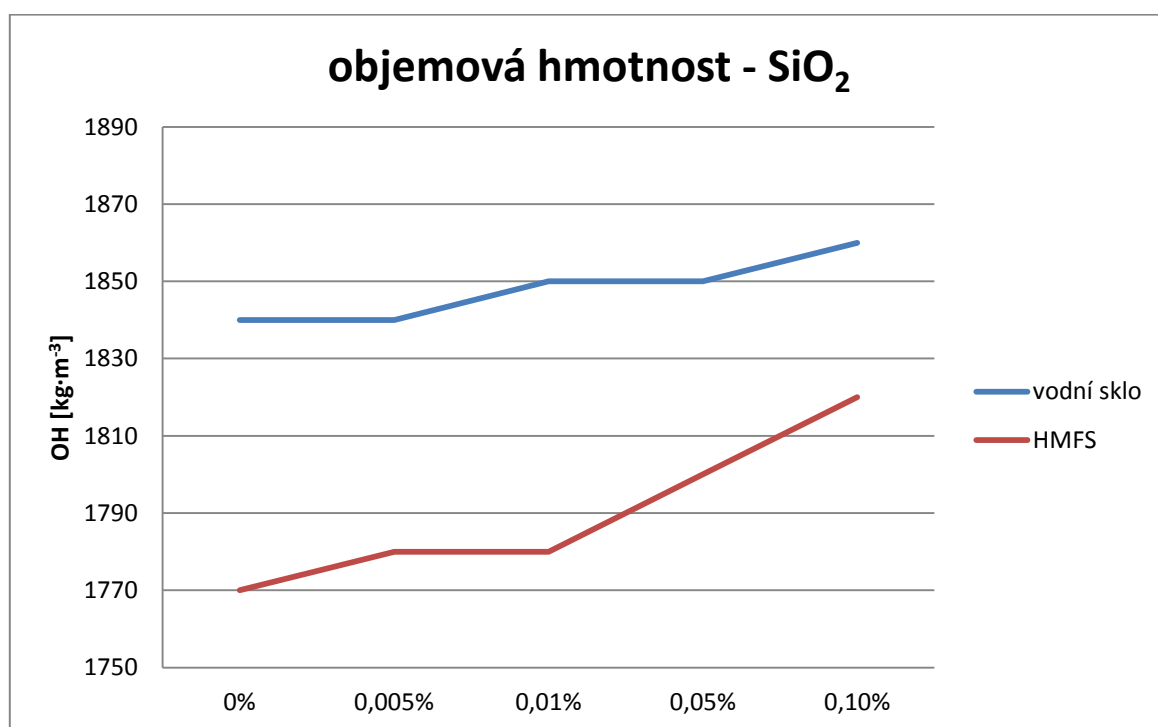


### Pevnost v tlaku - $\text{Al}_2\text{O}_3$



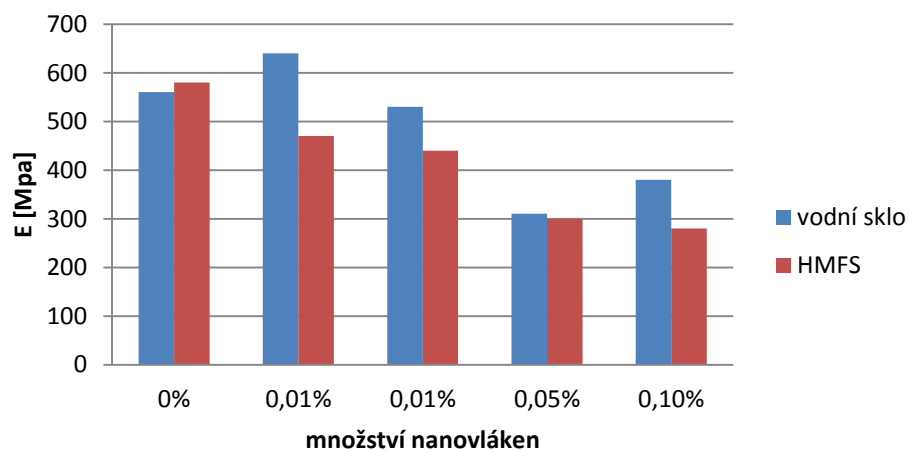
Tabulka 17: Objemová hmotnost, modul pružnosti, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku na vzorcích 20×20×100 mm – vliv surfaktantu, SiO<sub>2</sub> nanovlákná

surfaktant	SiO <sub>2</sub> [%]	OH [kg·m <sup>-3</sup> ]	E [MPa]	R <sub>f</sub> [MPa]	F <sub>c</sub> [MPa]
Vodní sklo	0,005	1840	640	3,3 ± 0,7	55,9 ± 4,1
	0,01	1850	530	3,1 ± 0,5	54,8 ± 6,5
	0,05	1850	310	2,6 ± 0,4	44,0 ± 3,7
	0,1	1860	380	2,6 ± 0,5	41,5 ± 8,2
	referenční	1840	560	3,4 ± 0,8	51,4 ± 7,1
HMFS	0,005	1780	470	3,1 ± 0,9	45,9 ± 8,6
	0,01	1780	440	3,0 ± 0,6	42,0 ± 9,2
	0,05	1800	300	2,2 ± 0,7	35,9 ± 5,1
	0,1	1820	280	2,1 ± 0,5	33,0 ± 6,5
	referenční	1770	580	3,6 ± 0,6	49,4 ± 6,7

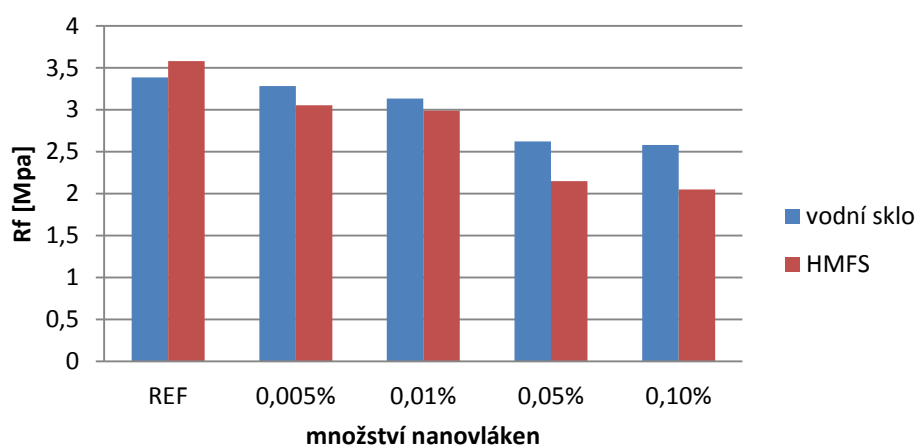




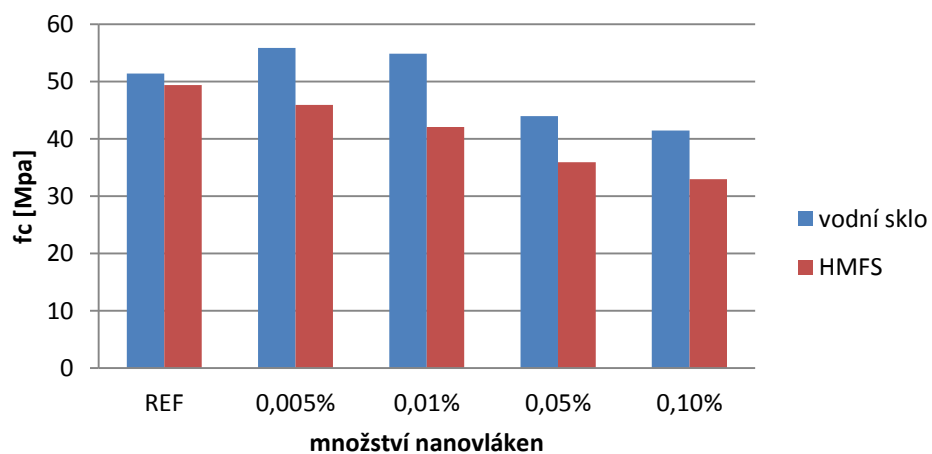
### modul pružnosti - SiO<sub>2</sub>



### Pevnost v tahu za ohybu - SiO<sub>2</sub>



### Pevnost v tlaku - SiO<sub>2</sub>



## 12.5. Zkoušení na žárobetonech

Dle naměřených hodnot na vzorcích 20×20×100 mm byla zvolena příprava suspenze pro žárobeton s vodním sklem za nízké frekvence: 20 kHz, síla 20 W.

Tabulka 18: Objemová hmotnost nevypálených vzorků po 7 dnech

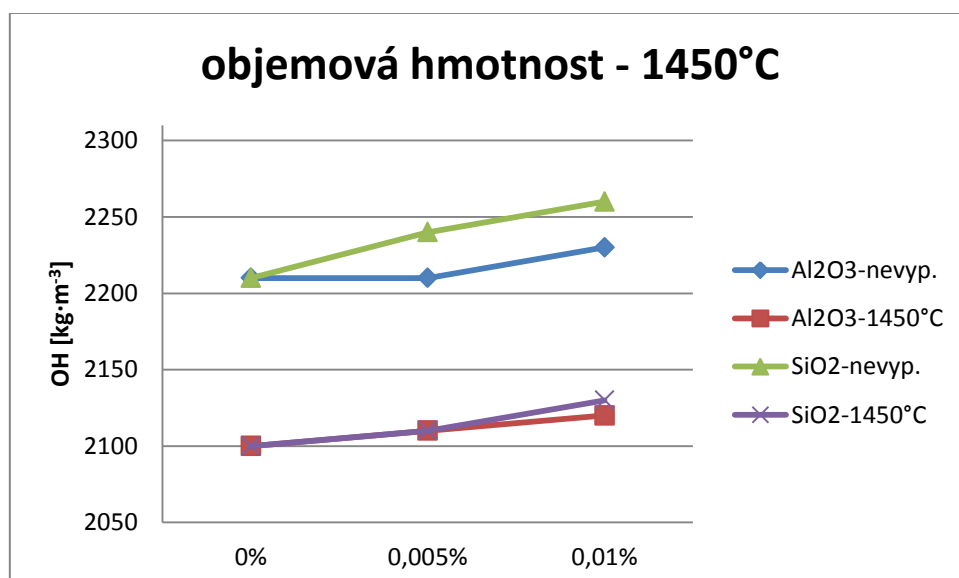
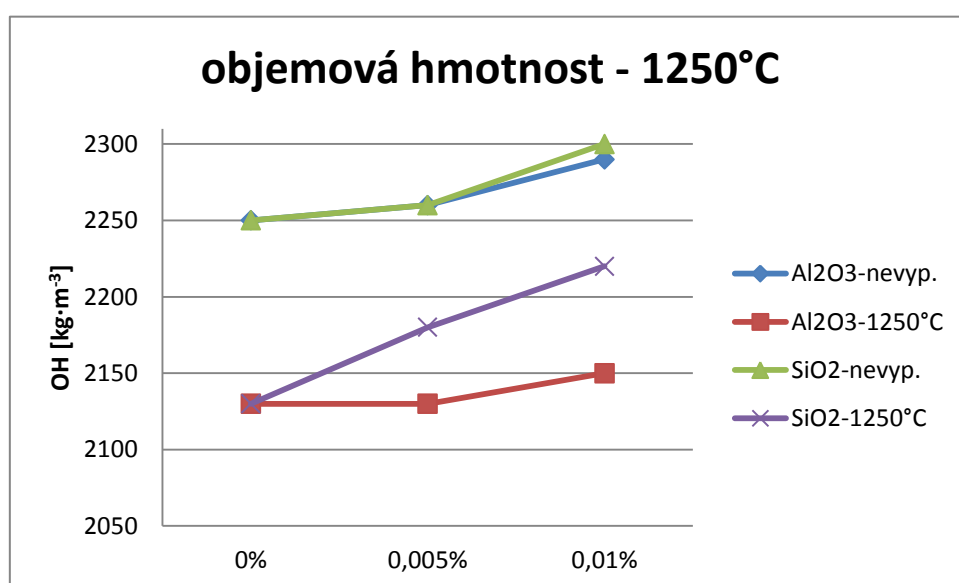
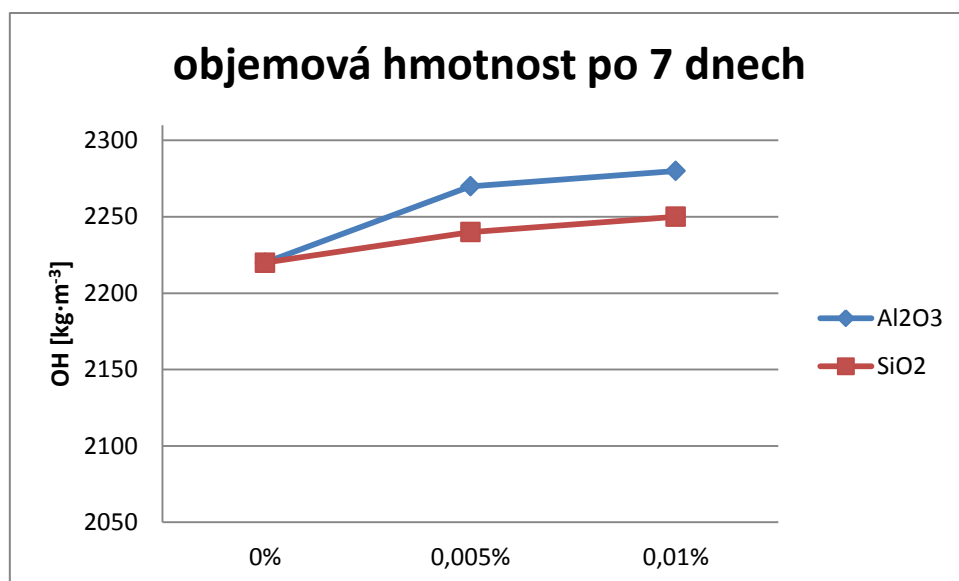
vzorek	Množství [%]	OH [kg·m <sup>-3</sup> ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	2270
	0,01	2280
SiO <sub>2</sub>	0,005	2240
	0,01	2250
referenční		2220

Tabulka 19: Zdánlivá pórovitost, smrštění pálením a objemová hmotnost vypálených vzorků

vzorek	Výpal [°C]	Množství [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Smrštění pálením [%]	OH* [kg·m <sup>-3</sup> ]	OH** [kg·m <sup>-3</sup> ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	0,005	23,8	-0,43	2260	2130
		0,01	23,4	-0,36	2290	2150
SiO <sub>2</sub>		0,005	23,2	-0,39	2260	2180
		0,01	22,6	-0,72	2300	2220
referenční		-	23,9	-0,65	2250	2120
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	0,005	23,6	-0,73	2210	2110
		0,01	23,4	-0,59	2230	2120
SiO <sub>2</sub>		0,005	23,6	-0,51	2240	2110
		0,01	23,2	-0,40	2260	2130
referenční		-	23,7	-0,35	2210	2100

OH\* - před výpalem

OH\*\* - po výpalu



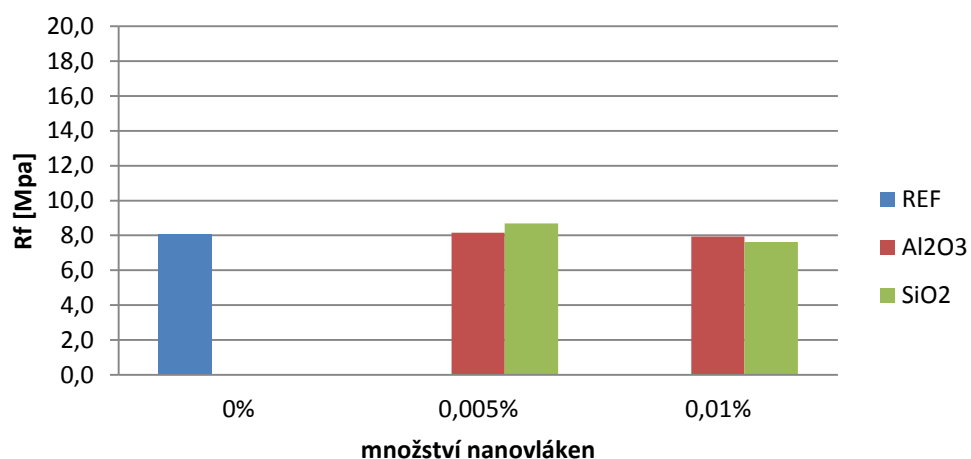
Tabulka 20: Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku po 7 dnech nevypálených žárobetonových vzorků

vzorek	Množství [%]	$R_f$ [MPa]	$F_c$ [MPa]
$Al_2O_3$	0,005	$8,2 \pm 1,1$	$57,6 \pm 2,8$
	0,01	$7,9 \pm 1,5$	$54,9 \pm 2,4$
$SiO_2$	0,005	$8,7 \pm 1,4$	$58,0 \pm 4,1$
	0,01	$7,6 \pm 1,7$	$54,4 \pm 4,8$
referenční		$8,0 \pm 0,6$	$55,6 \pm 1,6$

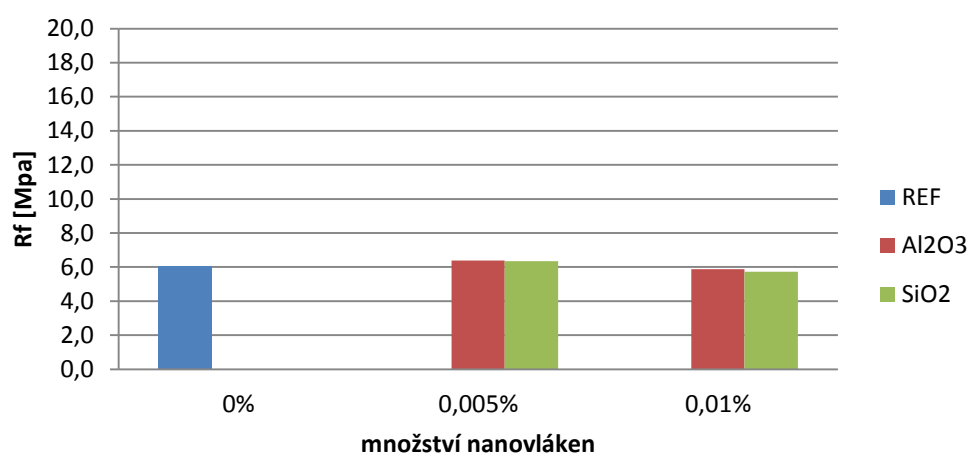
Tabulka 21: Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku vypálených žárobetonových vzorků

vzorek	Výpal [°C]	Množství [%]	R <sub>f</sub> [MPa]	F <sub>c</sub> [MPa]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1250	0,005	6,4 ± 1,3	26,7 ± 2,1
		0,01	5,9 ± 1,1	25,4 ± 2,2
SiO <sub>2</sub>		0,005	6,3 ± 1,4	27,7 ± 3,1
		0,01	5,7 ± 1,7	26,0 ± 3,9
referenční		-	6,0 ± 0,9	27,6 ± 1,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450	0,005	16,7 ± 1,8	79,9 ± 9,6
		0,01	13,9 ± 3,7	57,6 ± 5,1
SiO <sub>2</sub>		0,005	17,2 ± 2,1	65,1 ± 6,7
		0,01	14,4 ± 2,6	59,3 ± 7,2
referenční		-	17,5 ± 1,5	87,3 ± 5,4

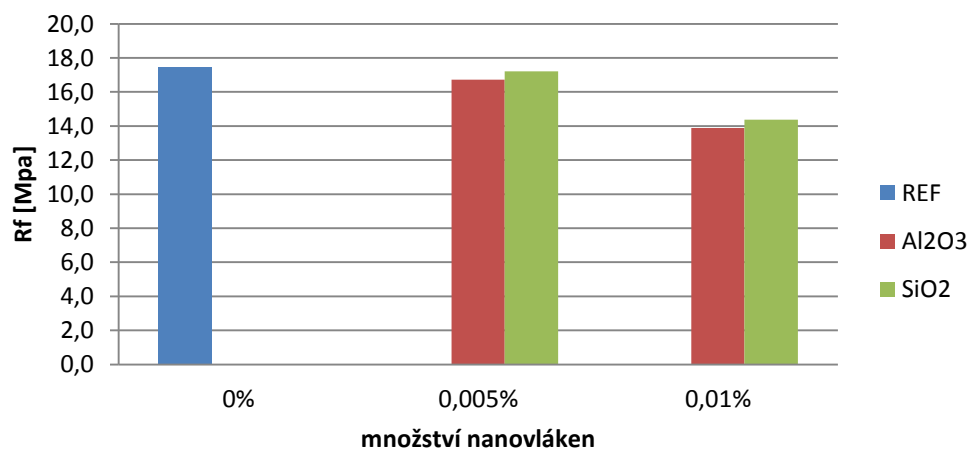
### Pevnost v tahu za ohybu po 7 dnech

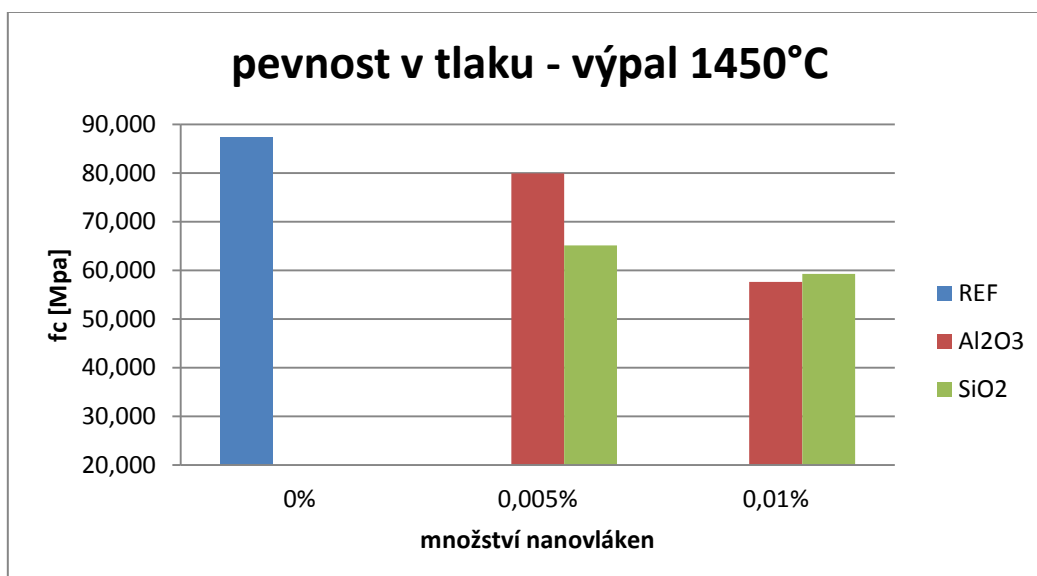
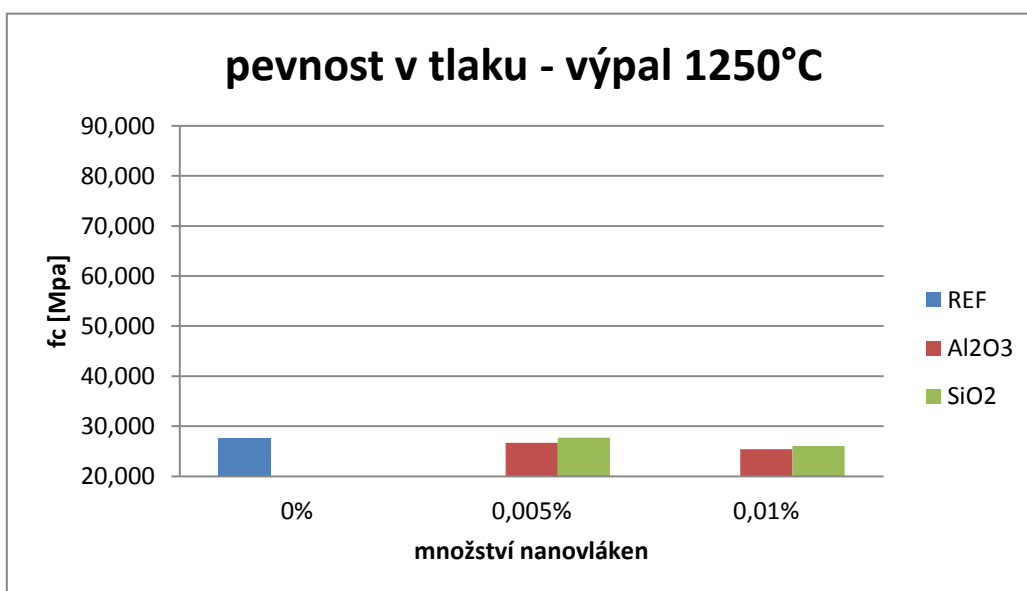
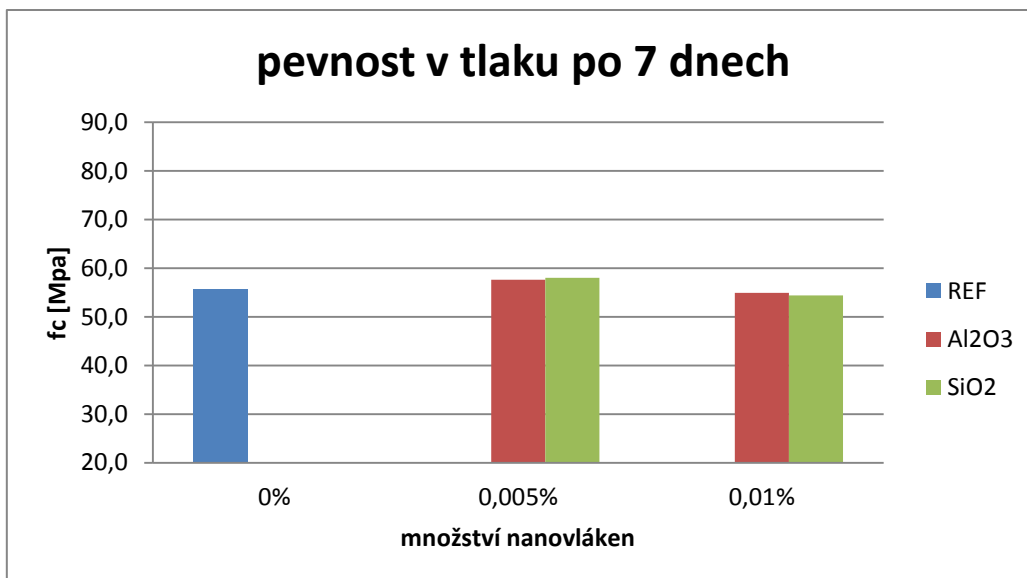


### Pevnost v tahu za ohybu - výpal 1250 °C

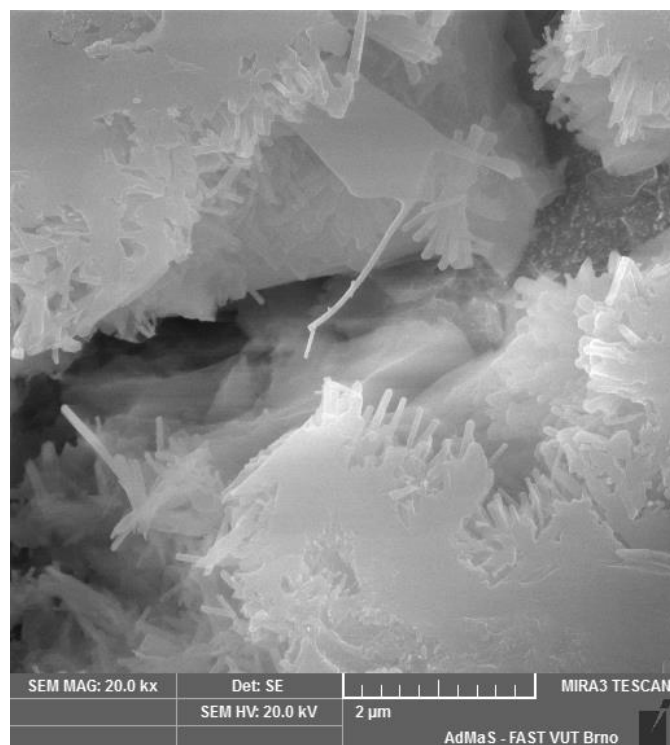


### Pevnost v tahu za ohybu - výpal 1450 °C





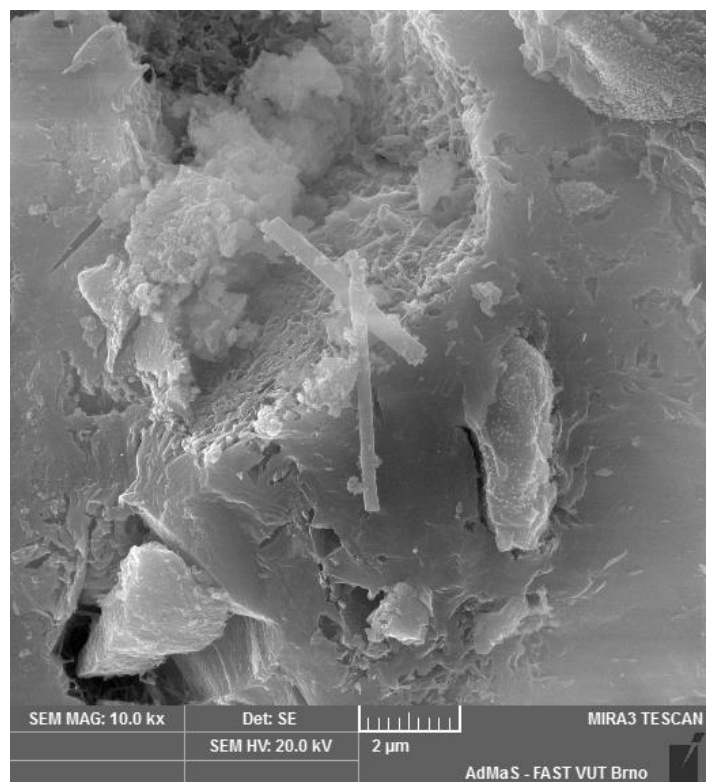
## 12.6. Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu



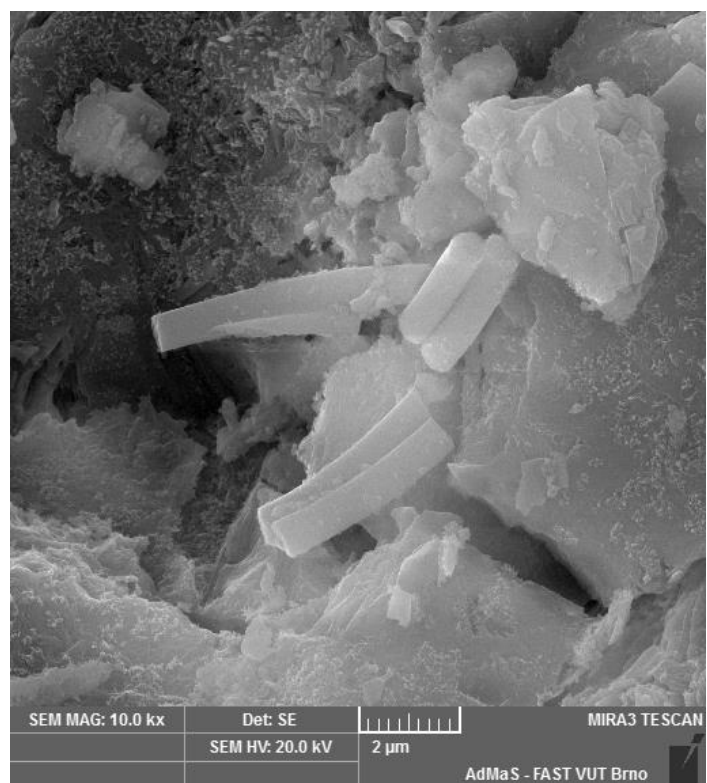
Obrázek 22: Vytáhnutí Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanovlákná, shluky nanovláken



Obrázek 23: Přemostění trhliny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanovláknky



Obrázek 24: Vytáhnutí SiO<sub>2</sub> nanovláknna

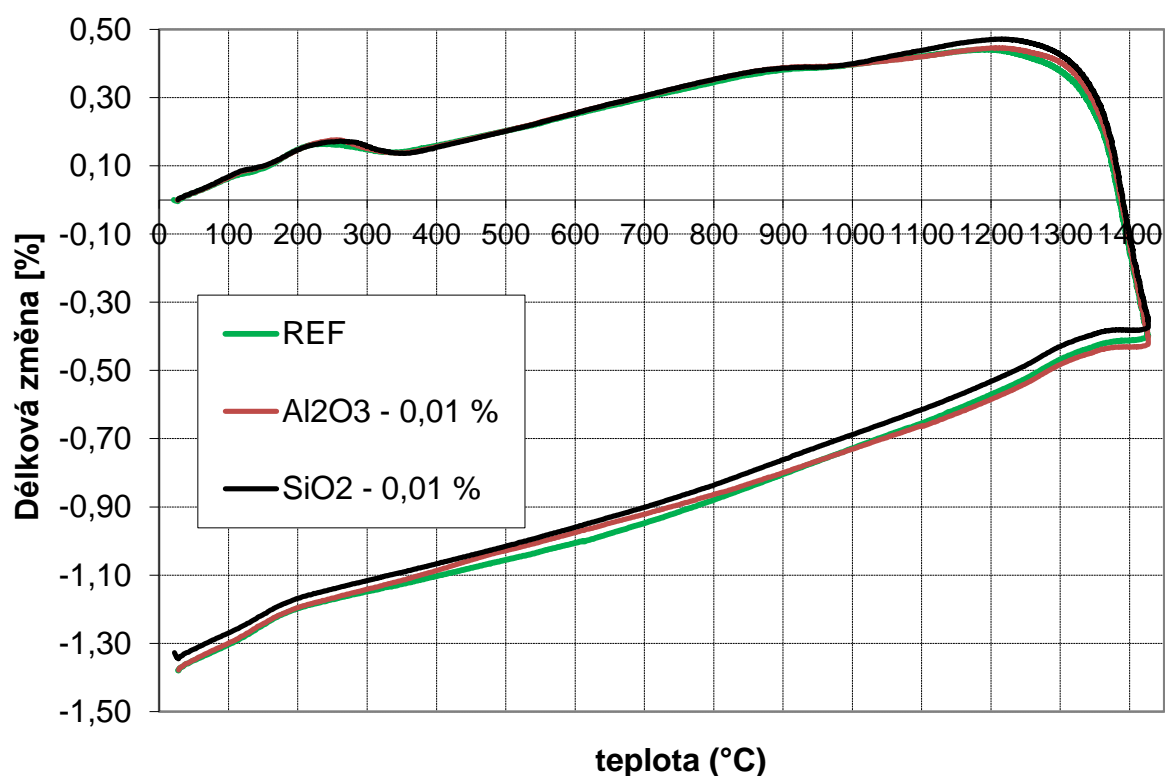


Obrázek 25: Vytáhnutí SiO<sub>2</sub> nanovláknna



## 12.7. DKTA analýza

Na žárobetonových vzorcích 20×20×100 mm s obsahem 0,01 % nanovláken byla provedena DKTA analýza. DKTA slouží k stanovení délkových změn v závislosti na rostoucí a klesající teplotě. Díky fyzikálním a chemickým jevům dochází k nevratným objemovým změnám.



Součinitel délkové teplotní roztažnosti:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} [K^{-1}]$$

Tabulka 22: Střední součinitel délkové teplotní roztažnosti pro t od 30 do 1200 °C

vzorek	$l_0$ [mm]	dl [mm]	$\alpha$ [ $10^{-7} K^{-1}$ ]
REF	100,43	0,48	40,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,01%	100,08	0,42	35,87
SiO <sub>2</sub> – 0,01%	100,14	0,41	34,99

### 13. Diskuze výsledků

Pomocí Viskomatu NT byly sledovány reologické vlastnosti. Výstupní hodnotou je krouticí moment, z kterého byla vytvořena toková křivka. U obou typů nanovláken dochází ke zvyšování krouticího momentu s přidavkem nanovláken. S přidavkem 0,005 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken byl naměřen krouticí moment 76,4 Nmm a při množství 0,1 % byla naměřená hodnota 80,1 Nmm.  $\text{SiO}_2$  nanovláčka vykazovaly podobné hodnoty, lze tedy usoudit, že vložením nanovláken do směsi dojde ke zvýšení viskozity.

Z naměřených a vypočtených hodnot bylo zjištěno, že na konečné vlastnosti má vliv jak parametry ultrasonikace tak druh surfaktantu. Byly vytvořeny dvě suspenze s různými parametry ultrasonikace: vysoká a nízká frekvence. Hodnoty pevnosti v tahu za ohybu u vzorků s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláčky při vyšší frekvenci ultrasonikace vykazovaly pokles pevnosti o 18,6 % u dávky nanovláken 0,005% a při stejné dávce  $\text{SiO}_2$  nanovláken byl pokles 13 %. Podobné výsledky byly také zaznamenány u pevnosti v tlaku, kdy přidavkem 0,005%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken došlo k poklesu o 16,5% a při stejné dávce  $\text{SiO}_2$  nanovláken k poklesu o 8,4 %. Při větší dávce nanovláken pevnost v tahu za ohybu i tlaku klesala u obou typů nanovláken. Naopak u vzorků připravených ultrasonikací s nižší frekvencí byl zaznamenán nárůst pevnosti. Použitím  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken v množství 0,005% došlo k nárůstu pevnosti v tahu za ohybu o 9,7 % a pevnost v tlaku vzrostla o 1,8 %. U  $\text{SiO}_2$  nanovláken došlo k poklesu pevnosti v tahu za ohybu o 2,9 % a pevnost v tlaku vzrostla z 51,4 MPa na 55,9 MPa, čili o 8,7 %. Z výsledků je tedy patrné, že pro přípravu nanovláčenné suspenze je vhodnější použít ultrasonikaci o nižší frekvenci: frekvence 20 kHz, síla 20 W. Nabízí se tedy teorie, že díky vysoké frekvenci ultrasonikace dochází k porušení nanovláken, která pak nejsou schopná přenést své vlastnosti do kompozitu.

Byl také sledován modul pružnosti. Největší hodnota byla naměřena u referenčního vzorku s HMFS: 580 MPa a nejnižší hodnota  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – vodní sklo – vysoká frekvence: 210 MPa. Nebyl upozorován vliv ultrasonikace či surfaktantu. Naměřené hodnoty neodpovídají očekávaným hodnotám. Tyto nepřesnosti mohly vzniknout rozpadem popraskaných povrchů vzorků, způsobující nekorektnost měření. Hodnoty jsou místy kolísavé, nelze tedy jednoznačně určit vliv nanovláken na modul pružnosti.

Dalším krokem práce bylo prozkoumání vlivu dvou druhů surfaktantů: vodní sklo a HMFS. Použitím HMFS došlo u vzorků s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovlákeny v množství 0,005 % k poklesu pevnosti v tahu za ohybu o 2,5 % a pevnost v tlaku klesla o 2,6 %. U  $\text{SiO}_2$  nanovláken došlo taky k poklesu a to: pevnost v tahu za ohybu – 14,8 % a pevnost v tlaku – 7,1 %. Pozitivnější výsledky byly naměřené u vzorků s vodním sklem, kdy došlo k největšímu nárůstu pevnosti v tahu za ohybu o 9,7 % použitím 0,005 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken a pevnost v tlaku použitím 0,005%  $\text{SiO}_2$  nanovláken o 8,7 %. S vyšším množstvím nanovláken pevnosti klesaly a to: pevnost v tahu za ohybu vzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1 %, HMFS z 3,6 na 2,3 MPa a pevnost v tlaku: 49,4 na 30,1 MPa. Z výsledků tedy vyplývá, že není vhodné použít HMFS jako surfaktant pro nanovláknenné suspenze do kompozitu z hlinitanovým cementem. Pravděpodobně HMFS nevytvoří dostatečně stabilní suspenzi a to je příčinou možné tvorby shluků nanovláken, které následně tvoří mikrotrhlíky, které snižují mechanické vlastnosti kompozitu.

Nanovláknenné vzorky byly zkoumány rastrovacím elektronovým mikroskopem. Bylo pořízeno několik snímků, na kterých je zaznamenáno vytáhnutí nanovláken a přemostění trhliny. Na obrázku 22 je zobrazen REM snímek vzorku s obsahem 0,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken s HMFS. Na tomto snímku jsou znázorněny shluky nanovláken, které jsou příčinou snížení mechanických vlastností kompozitu. Nanovláknena byla taky zkoumána pod optickým mikroskopem ve formě suspenze. U obou typů surfaktantů, i parametrech ultrasonikace nebyl zaznamenán vznik shluků nanovláken.

Z těchto poznatků v další části experimentu byla zvolena příprava suspenze s vodním sklem za nízké frekvence. Při vyšším množství dávkování nanovláken docházelo k poklesu mechanických vlastností, a proto bylo zvolené dávkování: 0,005 a 0,01 % z hmotnosti navážky, u kterých byl zaznamenán jistý pozitivní účinek. V minulosti se pohybovala cena za 30 g  $\text{SiO}_2$  nanovláken kolem 8760 Kč a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken 4860 Kč bez DPH. Použitím 0,005 % nanovláken dojde k nárůstu ceny o 14,6 Kč/kg -  $\text{SiO}_2$  a 8,1 Kč/kg -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Byly vytvořeny vzorky žárobetonové směsi o rozměrech 40×40×160 mm. Vzorky byly vypálené na 1250 °C a 1450 °C a byla sledována objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, smrštění pálením, pevnost v tahu za ohybu a tlaku.

Z naměřených hodnot vyplývá, že objemová hmotnost mírně roste s přidavkem nanovláken. Maximální nárůst byl zaznamenán u  $\text{SiO}_2$  nanovláken dávky 0,01 % a to z  $2120 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  na  $2220 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  vypálených na  $1250^\circ\text{C}$  a vzorky vypálené na  $1450^\circ\text{C}$  z  $2100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  na  $2130 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Z naměřených hodnot zdánlivé pórovitosti bylo zjištěno, že nanovlákná mají tendenci mírně snížit hodnoty pórovitosti, výsledky jsou však místy kolísavé. Nejvyšší pokles byl zaznamenán o 1,3 % u  $\text{SiO}_2$  nanovláken dávky 0,01 % vypálených na  $1250^\circ\text{C}$  a nejmenší o 0,1 % u obou typu nanovláken v dávce 0,005 % vypálených na  $1450^\circ\text{C}$ .

Bylo měřeno smrštění pálením na vzorcích  $40\times40\times160 \text{ mm}$  a na vzorcích  $20\times20\times100 \text{ mm}$  DKTA analýza. DKTA analýza byla provedena na vzorcích s obsahem 0,01 % nanovláken a vypočtené střední součinitele délkové teplotní roztažnosti. Tyto hodnoty se výrazně nelišily. Pro referenční vzorek vyšla hodnota  $\alpha = 40,85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  nižší hodnotu pak měl vzorek s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovláken:  $35,87 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  a nejnižší s  $\text{SiO}_2$  nanovlákný a to  $34,99 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Hodnoty smrštění pálením vypálených vzorků na  $1250^\circ\text{C}$  se pohybují v rozmezí od  $-0,72 \%$  vzorku  $\text{SiO}_2$  množství 0,01 % do  $-0,36 \%$  vzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  množství 0,01 %. Vzorky vypálené na  $1450^\circ\text{C}$  mají podobné hodnoty: referenční  $-0,35 \%$  a vzorek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0,005 % mírně větší  $-0,73 \%$ . Dle naměřených hodnot lze říct, že nanovlákná nemají velký vliv na smrštění pálením.

Dále byla zkoumána pevnost v tahu za ohybu. Zde byl zaznamenán mírný nárůst pevnosti u obou typů nanovláken v množství 0,005 % při výpalu na  $1250^\circ\text{C}$  dále pak už pevnost klesala. Největší nárůst pevnosti byl zaznamenán u vzorku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,005% o 5,7 %  $\rightarrow 6,4 \text{ MPa}$  naopak nejnižší pevnost vykazoval vzorek  $\text{SiO}_2$  - 0,01 % a to 5,7 MPa. Pevnosti vzorků vypálených na  $1450^\circ\text{C}$  vykazovaly nižší hodnoty ve srovnání s referenčním. Vzorek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,005% vykazoval pokles o 4,2 % a vzorek  $\text{SiO}_2$  - 0,005 % pokles o 1,4 %. Hodnoty pevnosti nevypálených vzorků byly vyšší u obou typů nanovláken s množstvím 0,005 % a to:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o 1,4 % a  $\text{SiO}_2$  o 8 %. Výsledky zde jsou závislé na teplotě výpalu, kdy při teplotě výpalu  $1250^\circ\text{C}$  a na nevypálených vzorcích dochází k mírnému zvýšení hodnot pevnosti v tahu za ohybu při dávce nanovláken 0,005 %, naopak tento pozitivní nárůst nebyl zaznamenán u vzorků vypálených na  $1450^\circ\text{C}$ . Lze tedy shrnout, že přidáním nanovláken v dávce 0,005 % dochází k mírnému zlepšení pevnosti, naopak při vyšší dávce dochází

k nežádoucímu poklesu. Příčinou může být nedostatečně účinný surfaktant či nevhodná metodika přípravy.

Jako poslední byla provedena zkouška pevnosti v tlaku. Vypálené vzorky vykazovaly horší vlastnosti u obou typů vláken. Výjimkou je vzorek  $\text{SiO}_2$  - 0,005% - výpal 1250°C kdy vyšla hodnota téměř totožná jak u referenčního: 27,7 MPa. Největší pokles byl zaznamenán u vzorků  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,01% při teplotě výpalu na 1250 °C o 7,9 % a při teplotě výpalu na 1450 °C z 87,3 na 57,6 MPa. Nevypálené vzorky vykazovaly největší nárůst pevnosti vzorku  $\text{SiO}_2$  - 0,005% o 4,3 %. Z výsledků vyplývá, že byl zaznamenán pouze mírný nárůst mechanických vlastností, a proto by bylo vhodné pokračovat ve výzkumu přípravy vhodné nanovlákněné suspenze.

## 14. Závěr

Tato diplomová práce zahrnuje základní informace k anorganickým nanovláknům. Je zde zahrnuta jejich výroba, vlastnosti, cena a dostupnost nanovláken. Jsou také zmíněné některé doposud provedené experimenty na cementových kompozitech s nanovláknny.

Experimentální část byla zaměřena na přípravu nanovláknenné suspenze s využitím  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  nanovláken. Byl zkoumán vliv ultrasonikace a surfaktantu na konečné vlastnosti kompozitu. Výsledky zkoušek ukazují, že metodika přípravy nanovláknenné suspenze - použitím vodního skla a nastavením ultrasonikace na nižší frekvenci, má jistý pozitivní účinek na mechanické vlastnosti kompozitu. Z provedených experimentů byla také stanovena optimální dávka nanovláken 0,005% z hmotnosti navážky. Pro dosažení pozitivnějších výsledků by bylo vhodné pokračovat ve zkoumání jiné metodiky přípravy nanovláknenné suspenze za použitím dalších typů surfaktantů, případně kombinace dvou surfaktantů.

## Seznam použité literatury

- [1] Nafigate. *Nafigate corporation* [online]. Praha: nafigate corporation a.s., 2015 [cit. 2016-09-26]. Dostupné z: <http://www.nafigate.info/cs/content/o-nanovi%C3%A1knech>
- [2] Novel antimicrobial wound dressing by encapsulation of bacteriocins in nanofibers. In: *Stellenbosch University: Department of microbiology* [online]. 2012 [cit. 2016-09-26]. Dostupné z: <http://blogs.sun.ac.za/microbiology/2013/04/26/novel-antimicrobial-wound-dressing-by-encapsulation-of-bacteriocins-in-nanofibers/comment-page-1/>
- [3] Aluminium Oxide. *Pubchem open chemistry database* [online]. USA: national library of medicine, 2006 [cit. 2016-09-26]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/aluminum\\_oxide#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/aluminum_oxide#section=Top)
- [4] Fibers and powders. *ANF Technology* [online]. Estonia, [cit. 2016-09-26]. Dostupné z: <http://www.anftechnology.com/fibers-and-powders/>
- [5] The Ultimate Strength of Glass Silica Nanowires. In: *ACSPublicasion* [online]. Southampton: American Chemical Society, 2009 [cit. 2016-09-30]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nl803581r>
- [6] *Úvod do nanotechnologie*. 1. Praha: česká technika, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [7] *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications*. 1. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-420-7.
- [8] Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials* [online]. 2013, 13 [cit. 2016-10-02]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813008593>
- [9] THE EFFECT OF NANO-TITANIA ADDITION ON THE PROPERTIES OF HIGH-ALUMINA LOW-CEMENT SELF-FLOWING REFRACTORY CASTABLES. *Faculty of Engineering, Azad University (Shahrood Branch)* [online]. 2011, 7 [cit. 2016-10-10]. Dostupné z: [http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/pdf/2011\\_04\\_319.pdf](http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/pdf/2011_04_319.pdf)
- [10] Nano-bonded refractory castables. *Ceramics International* [online]. 2013, 4(39), 18 [cit. 2016-10-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212012837>
- [11] Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2011, 149.





- [23] Kavítace. *Wikipedie* [online]. 2014 [cit. 2016-10-16]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Kavitace>
- [24] SODOMKA, Lubomír. Nanostruktury (Nanovlákná). *Materiály 21.století* [online]. 105 [cit. 2016-10-17]. Dostupné z: [http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir\\_Sodomka\\_nanovlakna\\_materialy\\_21\\_stoleti.pdf](http://kap.fp.tul.cz/~simunkova/jcmf/Lubomir_Sodomka_nanovlakna_materialy_21_stoleti.pdf)
- [25] Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Department of Materials, Imperial College London* [online]. 2009, (44), 50 [cit. 2016-10-16]. Dostupné z: <https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/10109/4/Shaffer,%20M%20-%20Ceramic%20matrix%20composites%20containing%20carbon%20nanotubes.pdf>
- [26] Sol-gel process and high-temperature property of SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites. *Ceramics International* [online]. 2016, 6 [cit. 2016-10-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216317692>
- [27] Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites. *Acta Materialia* [online]. 2004, **52**(4), 13 [cit. 2016-10-24]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645403006608>
- [28] Carbon Nanofibers(CNFs). *Alibaba* [online]. [cit. 2016-10-25]. Dostupné z: [http://www.alibaba.com/product-detail/Carbon-Nanofibers-CNFs-\\_140212007.html?spm=a2700.7724838.0.0.F9IJpj](http://www.alibaba.com/product-detail/Carbon-Nanofibers-CNFs-_140212007.html?spm=a2700.7724838.0.0.F9IJpj)
- [29] NnF CERAM - SiO<sub>2</sub>. *Pardam* [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: <http://pardam.cz/download/nnf-ceram-sio2-3/>
- [30] Hexametafosforečnan sodný. *Wikipedia* [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_hexametaphosphate](https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_hexametaphosphate)
- [31] *Stavební materiály historických objektů* [online]. Praha: VŠCHT, 1999 [cit. 2016-12-13]. ISBN 80-7080-347-9. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-347-9/pages-pdf/031.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-347-9/pages-pdf/031.html)
- [32] Pardam nanotechnology. *Inorganic nanofibrous powders* [online]. 2013 [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: <http://pardam.cz/products/?wpcproduct=nnf-ceram-sio2-cfsp>
- [33] Inorganic nanofibrous powders. *Pardam nanotechnology* [online]. 2013, [cit. 2016-11-29]. Dostupné z: <http://pardam.cz/wpcproduct/nnf-ceram-al2o3/>

[34] Ultrasonic cleaner. *Jetone* [online]. [cit. 2016-12-13]. Dostupné z: [http://www.ultrasonic-cleaner.cz/product/dvoufrekvencni-cisticky/servisni-cisticky-multifrekvencni/multifrekvencni-ultrazvukova-cisticka-\\_2/319](http://www.ultrasonic-cleaner.cz/product/dvoufrekvencni-cisticky/servisni-cisticky-multifrekvencni/multifrekvencni-ultrazvukova-cisticka-_2/319)